Die Kondensation

der

Benzylcyanid-o-Carbonsäure

mit Aldehyden.

Von

Dr. Joseph Gyr.

Die Kondensation

der

Benzylcyanid-o-Carbonsäure

mit Aldehyden.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Joseph Gyr

aus Einsiedeln.

ACAD. LIBRARY

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1903

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545314_0050

EINLEITUNG.

Man verdankt Viktor Meyer die Feststellung der Tatsache, dass im Benzylcyanid die Wasserstoffatome der Methylengruppe ähnlich leicht beweglich sind wie im Acetessigester oder im Malonester. Besteht auch kein voller Parallelismus [1] zwischen den Estern einerseits und dem Cyanid anderseits bezüglich des Verhaltens, so lassen sich doch in allen drei Fällen sowohl ein einziges Wasserstoffatom, wie auch gleichzeitig beide Wasserstoffatome der betreffenden Methylengruppen durch verschiedene Radikale ersetzen.

Besonders eingehend ist in dieser Hinsicht die Reaktion zwischen Aldehyden und Benzylcyanid untersucht worden. Viktor Meyer [2] selbst hatte gezeigt, dass Benzaldehyd auf Benzylcyanid bei Gegenwart von Natriumäthylat äusserst leicht einwirkt unter Bildung von Phenylzimtsäurenitril :

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1888] **21,** 1291.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. [1888] **21,** 356 Anm. und Ann. d. Chem. [1889] **250,** 124.

$$C_6H_5 - \underset{|}{\overset{CN}{CH_2}} + OCH - C_6H_5 =$$

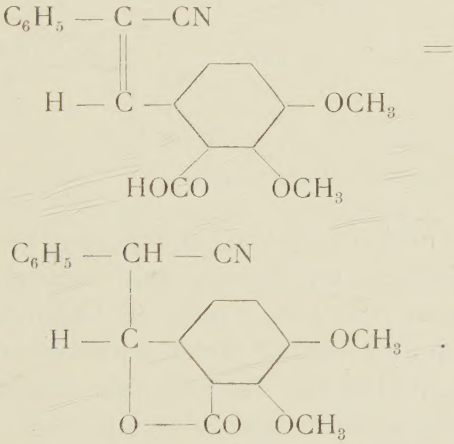
$$C_6H_5 - \underset{|}{\overset{CN}{C}} = CH - C_6H_5 + H_2O \quad .$$

Im Anschluss daran studierte Howard V. Frost [1], ein Schüler Viktor Meyers, die genannte Reaktion an einer ganzen Reihe von Aldehyden, und später haben sich noch verschiedene Forscher mit der gleichen Reaktion beschäftigt, nämlich: Remse [2], Freund und Immerwahr [3], Gabriel und Eschenbach [4], Pschorr [5], Pschorr und Wolfes [6], von Walther und Wetzlich [7], Bistrzycki und Stelling [8].

Endlich haben Bistrzycki und seine Schüler Wrotnowski und Stelling die genannte Kondensation auf die o-Aldehydosäuren übertragen und sind dabei zu Resultaten [9] gelangt, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

[1] Ann. d. Chem. [1889] **250,** 157.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. [1890] **23,** 3133.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. [1890] **23,** 2852, 2856.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. [1898] **31,** 1582.
[5] Ber. d. D. chem. Ges. [1898] **31,** 1289.
[6] Ber. d. D. chem. Ges. [1899] **32,** 3399.
[7] Journal f. prakt. Chem. [1900] N. F. **61,** 189.
[8] Ber. d. D. chem. Ges. [1901] **34,** 3081.
[9] Vergl. Archives des Sciences phys. et nat. [4] **8,** 389. Genève, 1899. Vergl. ferner die Dissertationen von Stelling und Wrotnowski (Freiburg i. d. Schweiz, 1898 bezw. 1899).

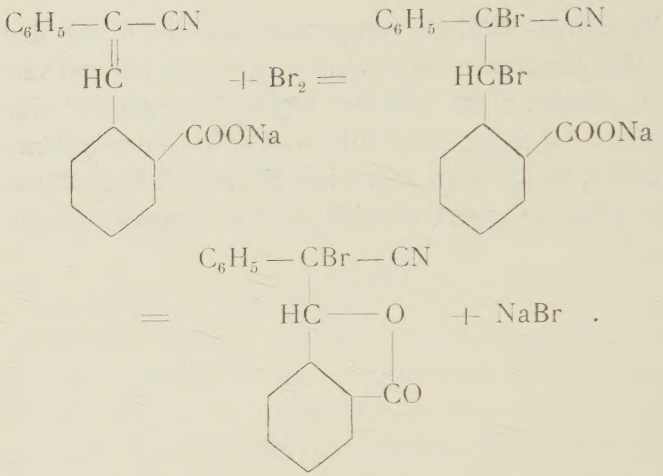
Es wurde nämlich festgestellt, dass auch mit den o-Aldehydosäuren die Reaktion zunächst normal verläuft, indem z. B. mit der Opiansäure primär eine as-Cyan-3,4-Dimethoxystilben-2-Carbonsäure (α-Form) entsteht. Kocht man aber diese Säure mit Essigsäureanhydrid, so lagert sie sich in ein isomeres Lacton um :



Ähnlich lässt sich auch die β-Cyanstilben-o-Carbonsäure (aus Phthalaldehydsäure und Benzylcyanid) in ein bromiertes Lacton überführen, wenn man sie in einer sehr verdünnten Lösung von überschüssiger Soda löst und zu der kalten, filtrierten Lösung konzentriertes Bromwasser bis zur schwachen Gelbfärbung des Gemisches hinzugibt.

Bistrzycki und Wrotnowski [1] nehmen an, dass das Brom dabei im Sinne folgender Gleichung einwirkt :

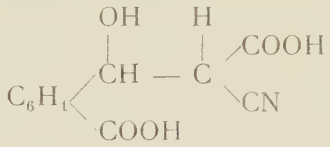
[1] Wrotnowski, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), 1899, S. 31.



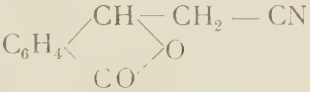
Klarer noch als die Umwandlung der Produkte aus Aldehydosäuren und Benzylcyanid lassen sich die Veränderungen verfolgen, welche die Verbindungen aus den genannten Säuren und Cyanessigsäure erleiden können. Ähnlich dem Benzylcyanid vermag nämlich die analog gebaute Cyanessigsäure (wie auch ihre Ester) mit Aldehyden zu reagieren, wie im Laboratorium E. v. Meyers, von Carrick [1], Bechert [2] und Riedel [3], ferner von Fiquet [4], Heuck [5], Charon [6], Strebel und Tiemann [7] Braun [8] und Strassmann [9]

[1] Journal f. prakt. Chem. N. F. [1892] **45,** 500.
[2] Journal f. prakt. Chem. N. F. [1894] **50,** 1.
[3] Journal f. prakt. Chem. N. F. [1896] **54,** 533.
[4] Ann. Chim. Phys., 6me série [1893] **29,** 433.
[5] Ber. d. D. chem. Ges. [1894] **27,** 2625.
[6] Bull. d. la Soc. chim. [3] **19,** 210.
[7] Ber. d. D. chem. Ges. [1898] **31,** 3329.
[8] Monatshefte für Chem. [1896] **17,** 218.
[9] Monatshefte für Chem. [1897] **18,** 722.

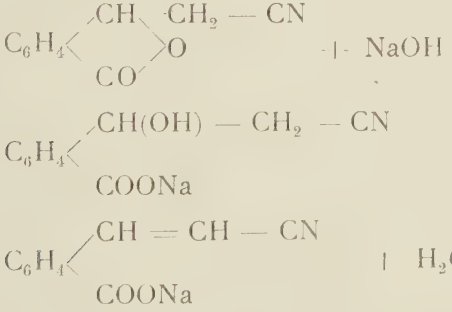
festgestellt worden ist. Auch diese Reaktion ist im hiesigen Laboratorium an den o-Aldehydosäuren eingehend verfolgt worden. Dabei fanden Bistrzycki und Wedel [1], dass die Phthalaldehydsäure in wässerig-alkalischer Lösung mit Cyanessigsäure zunächst unter Bildung eines Aldolproduktes von der Formel



reagiert. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser spaltet dasselbe nicht nur Wasser, sondern auch Kohlendioxyd ab, indem es ein Lacton von der Formel



liefert, das beim Erhitzen mit konzentrierter Sodalösung oder mit ganz verdünnter Natronlauge sich in das Natriumsalz der isomeren Zimtnitril-o-Carbonsäure umwandelt :



[1] Wedel, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz [1900], S. 30.

Bei längerem Kochen mit 15-prozentiger Kalilauge endlich lässt sich letztere Nitrilsäure zur entsprechenden zweibasischen Zimt-o-Carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}CH = CH - COOH\\COOH\end{cases},$$

verseifen.

Bemerkenswert bei der letzten Kondensation ist die relative Beständigkeit des zunächst gebildeten Aldolkörpers. Seine Entstehung gab die erste Anregung zu der vorliegenden Experimentalarbeit auf Grund folgender Überlegung:

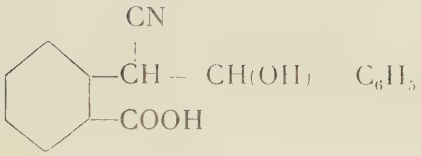
Es musste als fast sicher erscheinen, dass auch das Benzylcyanid mit Aldehyden zunächst unter Bildung eines Aldolproduktes reagiere, welches allerdings sofort unter Wasserabspaltung in den allein isolierbaren ungesättigten Körper übergeht.

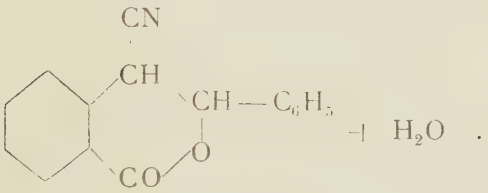
Wurde nun versucht, die gleiche Kondensation auf die von Wilhelm Wislicenus[1] zuerst dargestellte Benzylcyanid-o-Carbonsäure zu übertragen, so lag die Möglichkeit nahe, dass das auch hier zunächst zu erwartende Aldol sich nicht zu einer ungesättigten Säure anhydrisieren würde, sondern zu einem δ-Lacton im Sinne des Schemas:

I.

$$\begin{matrix}CN\\CH_2\\COOH\end{matrix} + OCH - C_6H_5$$

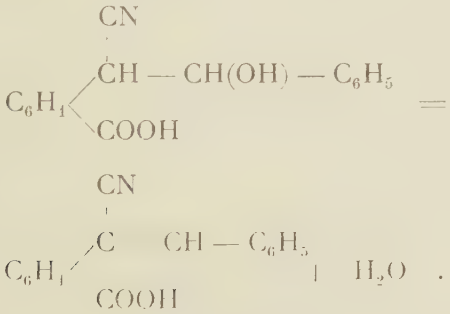
[1] Ann. d. Chem. [1886] **233**, 102.





Freilich war es ebenso wahrscheinlich, dass bei letzterer Kondensation aus dem Aldol ein ungesättigtes Produkt entstehen würde :

II.

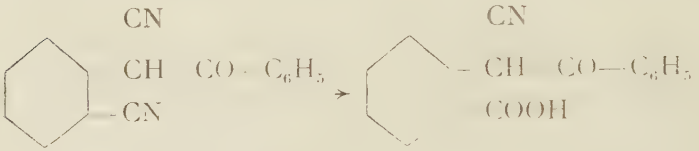


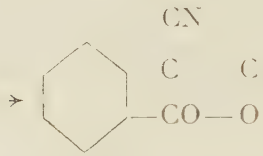
Zwischen beiden Möglichkeiten musste der Versuch entscheiden. Verlief derselbe im Sinne der Gleichung I, so gelangte man zu einem Dihydroderivat eines phenylierten und cyanierten Isocumarins.

Das Phenylisocumarin oder Isobenzalphtalid ist schon vor langer Zeit von Gabriel [1] dargestellt

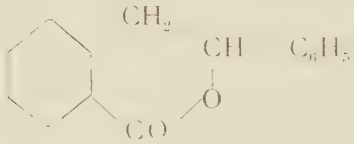
[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1885] **18,** 2445.

worden. Auch Derivate davon sind bereits bekannt, z. B. das 3,4-Phenylcyanisocumarin, welches von Gabriel und Neumann [1] durch Zusammenschmelzen von o-Cyanbenzylcyanid mit Benzoylchlorid und partielle Verseifung des intermediär gebildeten Dinitrils erhalten wurde:





Das Phenyldihydroisocumarin von der Formel

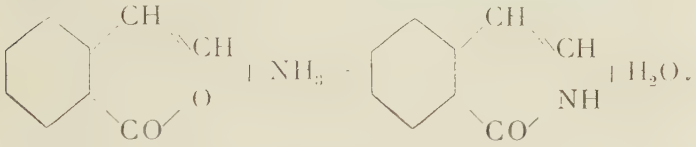


ist ebenfalls von Gabriel [2] aufgefunden worden. Abkömmlinge des Dihydrokörpers sind neuerdings von Onnertz und von Leupold dargestellt worden, wovon im experimentellen Teile (S. 33) noch die Rede sein wird.

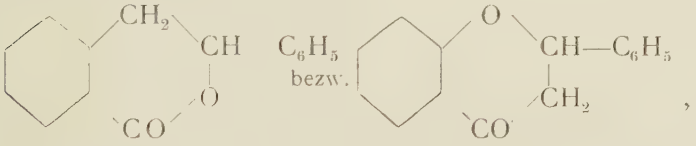
Bemerkenswert ist, dass die Isocumarine, mit

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1892] **25**, 3571.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. [1885] **18**, 2448.

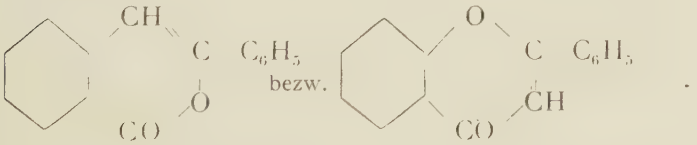
Ammoniak erhitzt, in Isochinolinderivate übergehen, das Isocumarin selbst liefert auf diese Weise Isocarbostyril [1]:



Endlich sei darauf hingewiesen, dass das dihydrierte Phenylisocumarin, welches auch bezeichnet werden kann als Benzo-β-Phenyldihydro-α-Pyron, isomer ist mit dem hypothetischen, Flavanon genannten Benzo-β-Phenyldihydro-γ-Pyron:



wie anderseits das Phenylisocumarin isomer ist mit dem Flavon:



Die Oxyflavone besitzen ein grosses Interesse, weil, wie zuerst und vornehmlich St. von Kostanecki [2]

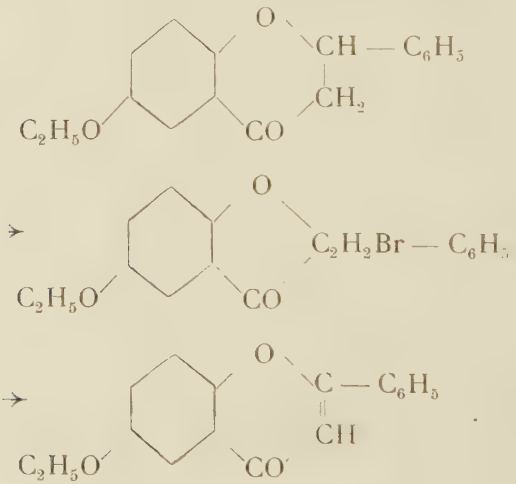
[1] E. Bamberger und William Frew, Ber. d. D. chem. Ges. [1894] **27**, 208.

[2] Vgl. die übersichtliche Zusammenstellung der Flavongruppe bei v. Georgievics, Farbenchemie, II. Aufl. [1902], S. 192 ff.

gezeigt hat, zahlreiche gelbe Pflanzenfarbstoffe zu dieser Körperklasse gehören.

Oxyphenylisocumarine sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden, obschon ihre Vergleichung mit den entsprechenden Oxyflavonen diese Aufgabe als lohnend erscheinen lässt.

Die Dehydrisierung der Phenyldihydroisocumarine dürfte — wenn auch nicht in allen Fällen — sich in ähnlicher Weise ausführen lassen, wie die Überführung der Flavanone in Flavone, nämlich durch Bromierung und Behandlung des Bromproduktes mit alkoholischem Kali. Zum Beispiel führten v. Kostanecki, R. Levi und Tambor [1] auf diesem Wege das 2-Äthoxyflavanon in 2-Äthoxyflavon über:

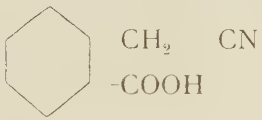


[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1899] **32,** 327.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. Benzylcyanid-o-Carbonsäure,



Die Benzylcyanid-o-Carbonsäure wurde nach den Angaben von W. Wislicenus [1] erhalten durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von fein gepulvertem Phtalid und Cyankalium auf 180-185°. Letzteres besitzt die Eigenschaft, bei höherer Temperatur sich an einige γ-Lactone anzulagern. Unter Lösung der Lactonbindung entsteht das Kalisalz einer cyanierten Carbonsäure, wie es die folgende Gleichung angibt:

Als zweckmässig erwies sich dabei die Verarbeitung von je 15-20 g Phtalid und etwa 3 ½-stündiges Er-

[1] Ann. d. Chem. [1886] **233**, 101.

hitzen. Aus der rotbraun gefärbten Lösung des Salzes kann die Säure selbst durch Fällen mit ganz verdünnter Salzsäure gewonnen werden. Man scheide zunächst ölige Nebenprodukte durch ganz vorsichtigen Säurezusatz ab; wenn die darüber stehende Flüssigkeit sich geklärt hat, giesse man dieselbe ab und versetze sie weiter mit Säure. Es lässt sich auf diese Art ganz weisse, zu weiterer Verarbeitung genügend reine Säure vom Zersetzungspunkt 116° erhalten. 10 g Phtalid lieferten so durchschnittlich 7,5 bis 9 g Säure, entsprechend 63-75 Prozent der theoretischen Menge.

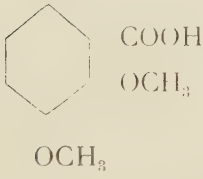
2. o-Aminobenzaldehyd und sein Acetylderivat,

Zur Darstellung dieser Verbindungen dienten die Vorschriften von Paul Friedländer [1].

Acetylorthoaminobenzaldehyd bildet sich bei gelindem Erwärmen des Aminobenzaldehyds mit (salzsäurefreiem) Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute an dieser Verbindung war eine sehr geringe.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1884] **17**, 456.

3. Opiansäure,

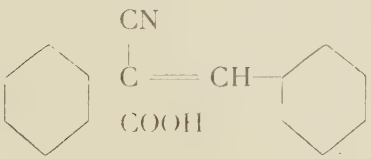


wird nach der bewährten Vorschrift von Matthiessen und Forster [1] durch Oxydation von Narcotin mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten.

Die übrigen zu den Kondensationen angewandten Substanzen wurden käuflich erworben.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit Benzaldehyd:

α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,



Die Kondensation von Benzylcyanid mit Aldehyden geht meist schon bei Gegenwart von nur ganz geringen Mengen Alkali vor sich, ja bisweilen wirken, wie Carrick [2] und Riedel [3] zeigten, grössere Mengen des

[1] Journ. of the Chem. Soc. of London. New Series **I,** 345 [1863].
[2] Journ. f. prakt. Chem. [1892] **45,** 501.
[3] Journ. f. prakt. Chem. [1896] **54,** 533.

letzteren sogar ungünstig. Im vorliegenden Falle hat sich dagegen ein Verfahren bewährt, das bereits Strebel [1] zur quantitativen Kondensation von Citral mit Cyanessigsäure benutzt hat, und bei dem ein grosser Überschuss von konzentrierter Natronlauge verwendet wird.

Äquimolekulare Mengen Benzylcyanid-o-Carbonsäure (5 g) und Benzaldehyd (3,3 g) werden mit der 5 Molekülen entsprechenden Menge 30-prozentiger Natronlauge (14 ccm) versetzt, wobei unter schwacher Selbsterwärmung und geringer Gelbfärbung des Gemisches eine klare Lösung entsteht. Durch entsprechende Kühlung unterdrücke man dabei eine zu grosse Wärmeentwickelung, weil sonst eine an dem Auftreten von Ammoniak erkennbare Verseifung der Nitrilgruppe stattfindet. Nach 2—3-tägigem Stehenlassen wird das aus einem gelblichweissen Krystallbrei bestehende Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und mit ganz verdünnter Salzsäure versetzt; der ausfallende milchige, weisse Niederschlag ballt sich nach einiger Zeit zu Flocken zusammen, welche abfiltriert und auf Thon getrocknet werden. Oftmals erfolgt die Abscheidung auch in Gestalt eines gelben Öles, das jedoch bei ruhigem Stehen allmählich erstarrt.

Das erhaltene Rohprodukt (3,3 g), krystallisiert aus wässerigem Alkohol in feinen, weissen Prismen, aus verdünntem Eisessig in durchsichtigen, beiderseitig zugespitzten Nadeln. Nach dem Umkrystallisieren betrug die Ausbeute 2,5 g, entsprechend 33 Prozent der theoretischen Menge.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1898] **31**, 3329.

Die Substanz schmilzt bei 163°, färbt sich bei längerem Erwärmen auf 100° gelblich, beim Erwärmen bis zur Schmelztemperatur braun. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Eisessig und warmem Chloroform, schwer löslich in warmem Benzol, Toluol und Äther, so gut wie unlöslich in Ligroïn. Die Verbindung ist ferner löslich in kalter Sodalösung; in reiner Schwefelsäure löst sie sich mit prächtig orangegelber Farbe.

Die Analyse der im Vakuumexsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1954 g Substanz gaben
0,5534 g Kohlendioxyd und
0,0828 g Wasser.

II. 0,1988 g Substanz gaben 10,6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 700 mm Barometerstand [1].

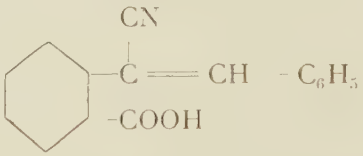
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{11}O_2N$:
C	77,23 %	—	77,11 %
H	4,71 %	—	4,42 %
N	—	5,66 %	5,62 %

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde bei der Verbrennung dieses, wie auch

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. [1880] **13,** 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

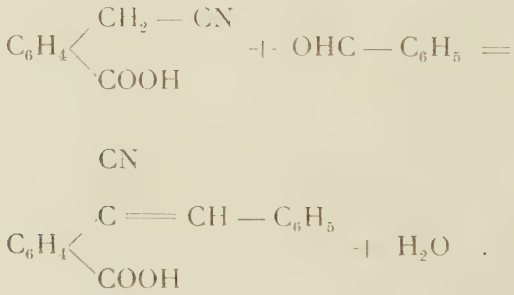
der folgenden Körper Bleichromat angewandt, da dieselben, wahrscheinlich wegen der in ihnen enthaltenen Cyangruppe, ausserordentlich schwer verbrennbar sind.

In Analogie zu dem Kondensationsprodukt aus Benzylcyanid und Benzaldehyd kommt der vorliegenden Verbindung die Konstitutionsformel



zu, welche durch die Analyse und das Verhalten der Substanz bestätigt wird.

Die Reaktion ist demnach unter Austritt eines Moleküls Wasser verlaufen,



Sie ist also eine sogenannte Aldehydkondensation, während von vornherein — namentlich auch mit Rücksicht auf den Befund von Bistrzycki und Wedel (S. 9) — auch eine Aldolkondensation,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\COOH\end{cases} + OHC - C_6H_5 =$$

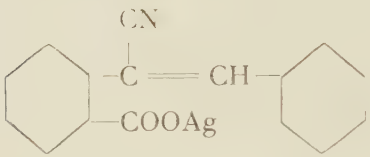
$$C_6H_5\begin{cases}CN\\CH - CH(OH) - C_6H_5\\COOH\end{cases},$$

als möglich angenommen werden konnte. Ohne Zweifel erfolgt die Bildung des Aldolproduktes als erste Phase der Reaktion und geht die Abspaltung von Wasser aus dem Aldol erst in zweiter Phase vor sich.

Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, bei Verwendung von sehr verdünnter Natronlauge und beim Arbeiten in der Kälte das Aldolprodukt zu fassen. Zu diesem Zwecke wurden die Versuchsbedingungen derart abgeändert, dass als kondensierendes Mittel die für zwei Moleküle berechnete Menge von nur 3-prozentiger Natronlauge hinzugesetzt wurde. Das Gemisch wurde mehrere Tage in einem geschlossenen Gefässe stehen gelassen, bis der anfänglich in Suspension gebliebene Benzaldehyd gelöst und auch der Geruch darnach fast gänzlich verschwunden war. Nach sehr starker Verdünnung des Reaktionsproduktes wurde, um eine eventuelle Wasserabspaltung zu vermeiden, das Ausfällen der Säure mittelst einer nur fünfprozentigen Essigsäure unter Eiskühlung vorgenommen. Die sich dabei ausscheidenden weissen Flocken zeigten, über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet,

den Schmelzpunkt des früher erhaltenen Aldehydkondensationsproduktes; indes war aus den erhaltenen Analysenzahlen auf keines der beiden möglichen Reaktionsprodukte ein zwingender Schluss zu ziehen, und es ist deshalb der erhaltene, nicht umkrystallisierte Körper als nicht einheitlich zu bezeichnen.

α-cyanstilben-2-carbonsaures Silber,



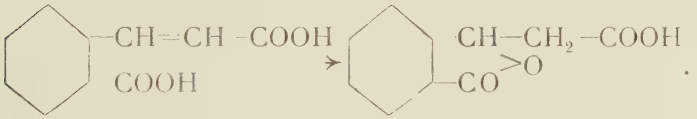
Zur genaueren Charakterisierung des obigen Kondensationsproduktes als Säure wurde das Silbersalz dargestellt durch Zugabe von Silbernitratlösung zu der neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure. Der ausfallende weisse, käsige Niederschlag ist ziemlich lichtbeständig — er färbt sich erst nach mehrtägigem Stehen im Lichte schwach violett — und löst sich in viel kochendem Wasser, aus welchem das Salz in mikroskopisch feinen Nädelchen ohne Krystallwasser sich langsam wieder ausscheidet.

0,2054 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,0620 g Silber.

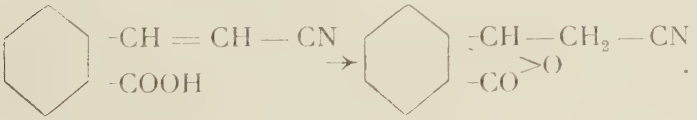
Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2NAg$:
Ag 30,18 %	30,33 %

Versuch einer Atomverschiebung und Ringschliessung innerhalb der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure.

Es war von Gabriel und Michaël[1] gezeigt worden, dass die Zimt-o-Carbonsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat und ebenso auch beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkte durch Atomverschiebung in Benzhydrylessigcarbonsäure übergeht :



Die gleiche Reaktion konnte von Bistrzycki[2] mit Wrotnowski, Stelling und Wedel an den Säuren nachgewiesen werden, welche sie erhalten hatten aus Phthalaldehydsäure und Benzylcyanid, resp. aus Opiansäure und Benzylcyanid oder aus Phthalaldehydsäure und Cyanessigsäure, z. B.

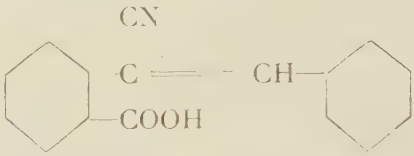


Die genannten Verbindungen verloren nämlich durch die angegebene Operation ihren Säurecharakter,

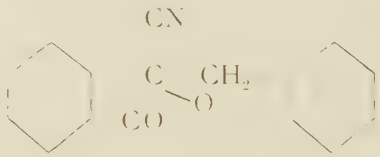
[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1877] **10,** 1558, 2200.

[2] Archives des Sciences phys. et nat. [4] **VIII,** 389 (1899). Vergl. oben Seite 6.

indem sie sich in kalter verdünnter Sodalösung nicht mehr lösten, wohl aber noch in kalter Kalilauge. Diese Tatsachen veranlassten einen gleichen Versuch mit der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,



um vielleicht eine Verbindung folgender Konstitutionsformel zu erhalten :

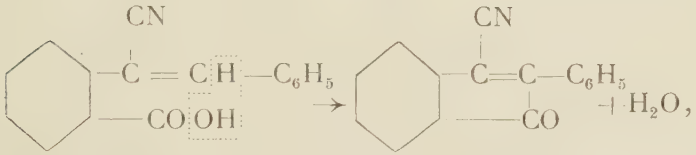


Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten aber nicht zu befriedigenden Resultaten. So wurde nach $^3/_4$-stündigem Kochen einer Probe der Substanz mit der dreifachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und der halben Gewichtsmenge Natriumacetat die Säure unverändert zurückerhalten, was sich an ihrem Schmelzpunkt, den Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnissen, namentlich aber am Beibehalten des Säurecharakters durch die Löslichkeit in verdünnter Sodalösung erkennen liess.

Besser schien die gewünschte Reaktion zu verlaufen beim längeren Erhitzen der Säure zuerst auf ihre Schmelztemperatur und in anderen Proben bis auf 200°. Es war in beiden Fällen nach dem Abkühlen

eine gelbrote, harte, glasige Masse entstanden, welche sich in verdünnter Sodalösung als unlöslich erwies. Leider liess sich das Produkt auf keine Weise umkrystallisieren. Auf Zusatz von Natronlauge geht es in ein rotes Harz über und zersetzt sich beim Erhitzen damit unter Auftreten von Benzaldehydgeruch.

Weitere Versuche zielten mehr auf eine innere Wasserabspaltung:

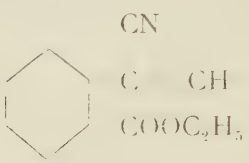


so durch Lösen der Säure in reiner Schwefelsäure und längeres Stehenlassen, ferner Erwärmen damit bis auf 60° — höheres Erhitzen verleiht der orangeroten Farbe der Lösung einen grünbraunen Schimmer, der immer dunkler wird bis zur schliesslichen Zersetzung der Säure (Geruch nach Benzaldehyd). — Nach dem Eingiessen der genannten Lösung in kaltes Wasser und Umkrystallisieren der ausgeschiedenen weissen Flocken wurde die Säure unverändert zurückerhalten. Ebenso resultatlos verlief ein mehrstündiges Erhitzen der Säure mit Phosphorpentoxyd in Toluollösung im Rohr auf 100° und auch Erwärmen der Substanz mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid auf 70°, welch letzterer Versuch in erster Linie Bildung eines Säurechlorides bezweckte, um später einen Ringschluss zu erzielen, wie er z. B. von Dammann und Gattermann [1] bewirkt worden

[1] Chem. Centralblatt **1902**, II. 368.

war. Das im letzteren Falle erhaltene harzartige Produkt liess sich wieder nicht umkrystallisieren.

α-Cyanstilben-2-Carbonsäureäthylester,



In der Hoffnung, dass sich eine « Orthokondensation » zwischen den beiden Seitenketten bei einem Ester der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure leichter herbeiführen lassen würde als bei der Säure selbst, wurde der Äthylester dargestellt.

2 g der Säure, in absolutem Alkohol gelöst, werden mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge und Äthyljodid im Rohr während 2—3 Stunden auf 100° (im Wasserbad) erhitzt. An Kaliumhydroxyd nimmt man am besten eine durch Titration genau bestimmte, nicht ganz äquimolekulare (0,44 g) Menge, da der geringste Überschuss desselben spaltend auf die Verbindung einwirkt, wobei ein öliges, unkrystallisierbares Produkt entsteht; Äthyljodid wird in der für 1 ½ Moleküle berechneten Menge (2 g) angewandt. Die nach dem Erkalten des Rohres erhaltene Lösung trennt man durch Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Jodkalium, das mit absolutem Alkohol nachgewaschen wird, und lässt letzteren in einer Abdampfschale verdunsten. Dabei scheiden sich zuerst prächtige, allseitig ausgebildete Krystalle und nachträglich ein fester, teilweise harziger Krystallbrei aus.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in glänzenden, weissen Nadeln erhalten, welche bei 62,5° zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,1905 g Substanz gaben
0,4515 g Kohlendioxyd und
0,0960 g Wasser.

II. 0,1885 g Substanz gaben 9,1 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° und 715 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{18}H_{15}O_2N$:
C	77,53 %	—	77,98 %
H	5,60 %	—	5,42 %
N	—	5,23 %	5,05 %

Die erhaltenen Zahlen entsprechen dem erwarteten Ester.

Krystallographische Untersuchung.

Die aus der absolut-alkoholischen Lösung des Esters bei langsamem Eindunsten sich ausscheidenden wasserhellen, durchsichtigen Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an. Die stark ausgedehnte Basis verleiht ihnen einen tafelförmigen Habitus. Grössere — bis 13 mm lange — Krystalle sind in der Richtung

der Axe b stark ausgedehnt, kleinere — nach der Axe b 5 mm, nach der Axe a 3 mm lang, — zeigen allseitig ziemlich gute Ausbildung.

An Flächen wurden beobachtet: Basis o P {001}, Orthopinakoid ∞ P ∞ {100}, Orthodoma $\frac{1}{2}$ P ∞ {10$\bar{2}$}, Pyramide + P {11$\bar{1}$}, Klinodoma P ∞ {011}.

Das Klinodoma {011} kommt im allgemeinen nur sehr untergeordnet vor. Die Flächen parallel der Axe b geben die schärfsten Reflexe; diese werden auf den übrigen Flächen häufig durch natürliche Ätzungen beeinflusst.

Als zuverlässigste Fundamentalwinkel wurden gewählt:

o P : ∞ P ∞ = (001) : (100) = 69° 48′
∞ P ∞ : $\frac{1}{2}$ P ∞ = (100) : (10$\bar{2}$) = 67° 57′
P ∞ : o P (01$\bar{1}$) : (001) = 65° 26

Aus ihnen ergibt sich das Axenverhältnis:

a : b : c = 1,6066 : 1 : 2,3310 und
β = 69° 48′

Durch weitere Berechnung leiten sich folgende Werte ab:

für (10$\bar{2}$) : (001) = 42° 15′,
gemessen = 42° 15′;

für (11$\bar{1}$) : (001) = 100° 57 $\frac{1}{2}$′,
gemessen = 100° 50′
100° 30′;

für (1$\bar{1}$1) : (100) = 65° 5′,
gemessen = 64° 51′
64° 46′;

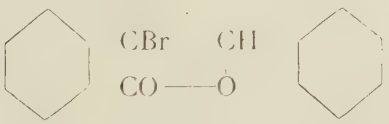
für $(\bar{1}11) : (\bar{1}11)$ 67° 3′,
gemessen = 66° 41′
66° 37′
66° 51′.

Eine Bestätigung findet die Annahme des monoklinen Systems durch die Auslöschungsrichtungen auf der Basis im parallelen polarisierten Licht, welche der Kombinationskante (Basis : Orthopinakoid) parallel und dazu senkrecht gehen.

Die bei der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure angestellten Versuche zur Wasserabspaltung oder inneren Atomverschiebung wurden auch bei dem zugehörigen Äthylester behufs Alkoholabspaltung wieder aufgenommen ; jedoch konnte an demselben trotz längerem Erhitzen auf 200° nach dem Abkühlen und Umkrystallisieren keinerlei Veränderung bemerkt werden. Beim Erhitzen auf 300° zersetzt sich der Ester unter starker Bräunung.

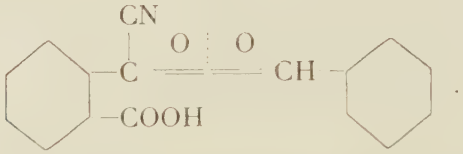
Addition von Brom an die α-Cyanstilben-2-Carbonsäure und deren Ester :

3-Phenyl-4-Bromcyandihydroisocumarin,



Fügt man zu der kalten Lösung der vorliegenden Säure in Natriumcarbonat tropfenweise sehr ver-

dünnte Kaliumpermanganatlösung, so geht die Farbe der Mischung momentan in Gelbbraun über, unter allmählicher Abscheidung eines Manganhydroxydes. Es entspricht dieses Verhalten der Natur der Säure als ungesättigte Verbindung [1]. Dabei tritt ein leicht zu erklärender Geruch nach Benzaldehyd auf :



Zum weiteren Nachweis der doppelten Bindung wurde versucht, an die in Chloroform gelöste Säure Brom zu addieren. Da dasselbe aber nur sehr langsam unter Bromwasserstoffentwickelung aufgenommen wurde und die Isolierung des Reaktionsproduktes Schwierigkeiten begegnete und keine gute Ausbeute ergab, wurde die Bromaddition an den Ester vorgenommen.

Zu der kalt gesättigten Lösung des Esters (2 g) in Chloroform wird die für zwei Atome berechnete Menge Brom (1, 2 g) gegeben, worauf sich nach eintägigem Stehenlassen im zerstreuten Tageslicht feine, zu Krystallwarzen vereinigte Nädelchen aus der Lösung abscheiden. Beim Öffnen des Gefässes entweicht ziemlich viel Bromwasserstoff. Durch Eindunsten der Mutterlauge kann eine vermehrte Ausbeute erzielt werden. Die durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen weissen Nädelchen zeigen

[1] Baeyer, Ann. d. Chem. [1888] **245,** 146.

den Zersetzungspunkt 165° und ergaben nach dem Trocknen bei 80° beim Verbrennen mit vorgelegter Silber- und Kupferspirale folgende Analysenzahlen :

I. 0,2133 g Substanz gaben
0,4581 g Kohlendioxyd und
0,0616 g Wasser.

II. 0,1742 g Substanz gaben (nach Carius)
0,0996 g Silberbromid.

III. 0,2138 g Substanz gaben
0,1214 g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{10}O_2NBr$:
C	58,57 %	—	—	58,54 %
H	3,21 %	—	—	3,05 %
Br	—	24,33 %	24,17 %	24,39 %

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, weniger in warmem Benzol, schwer löslich in Äther, beinahe unlöslich in Ligroïn.

Später wurde die gleiche Verbindung auch aus der Säure direkt auf sehr einfache Weise erhalten.

Fügt man in der Kälte zu der Lösung der Säure (5 g) in 50-prozentiger Sodalösung eine für etwa 4 Atome berechnete Menge Brom (6,5 g), ebenfalls in Sodalösung gelöst, und versetzt das Gemisch vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt aus der durch ausgeschiedenes Brom gelb gefärbten Mischung rasch ein weisser Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, mit ganz verdünnter Sodalösung ausgewaschen und aus

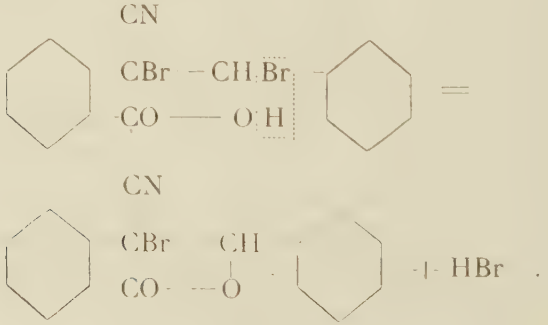
Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 80° getrocknet.

0,1995 g Substanz gaben
0,1142 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2NBr$:
Br 24,36 %	24,39 %

Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Löslichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkt dieser Substanz stimmten mit dem aus dem Ester erhaltenen Bromprodukte überein.

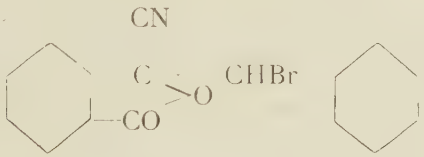
Die in beiden Fällen erhaltenen Analysenzahlen lassen erkennen, dass nur ein Atom Brom in das Molekül aufgenommen wurde, was erklärlich erscheint durch die Annahme, dass in erster Phase die Addition von zwei Atomen Brom an die doppelte Bindung vor sich gegangen ist, dass aber in zweiter Phase ein Atom Brom mit der Äthylgruppe, resp. dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe als Äthylbromid, resp. als Bromwasserstoff unter Bildung eines Lactons ausgetreten ist, z. B. :



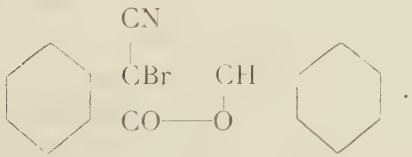
Diese Annahme steht im Einklange mit der Tatsache, dass die Verbindung keine Säurenatur besitzt; sie ist unlöslich in verdünnter, kalter und selbst heisser Sodalösung, löslich hingegen in warmer Natronlauge unter Auftreten von Benzaldehydgeruch, aus welcher Lösung durch verdünnte Salzsäure ein weisser, flockiger, in Sodalösung löslicher Niederschlag erhalten wird (siehe unten S. 37).

Welches der beiden Bromatome des Zwischenproduktes mit dem Carboxyl-Wasserstoff ausgetreten ist, lässt sich von vornherein nicht angeben. Es kann ebensowohl eine Verbindung der Formel I wie eine solche der Formel II entstanden sein:

I.



II.

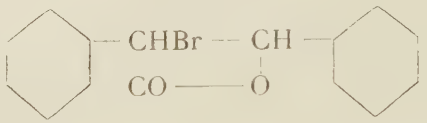


Formel I entspricht einem γ-Lacton und zwar einem Derivat des Phtalids, Formel II einem δ-Lacton, einem Derivat des Isocumarins.

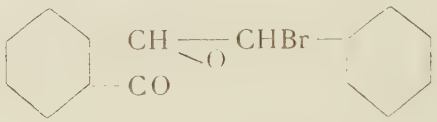
In ähnlicher Weise ist Ernst Leupold [1] durch Bromaddition an die Stilben-o-Carbonsäure und nachherige Abspaltung eines der beiden eintretenden

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1901] **34**, 2831.

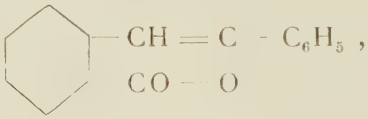
Bromatome (in Form von Bromwasserstoff) zum Lacton der Bromtoluylenhydrat-o-Carbonsäure,



gelangt. Dass diese Verbindung die obige und nicht etwa die Formel

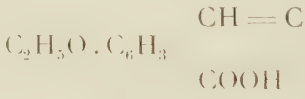


besitzt, folgt daraus, dass sie fähig ist, beim Erhitzen auf 200° Bromwasserstoff abzuspalten, wobei Isobenzalphtalid,



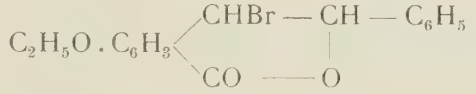
entsteht.

Ein anderes Beispiel für die Konstitutionsermittelung eines bromierten Lactons bietet die Untersuchung des ebenfalls kürzlich von Onnertz [1] durch Addition von Brom an die (4- oder 5-) Äthoxystilben-2-Carbonsäure,

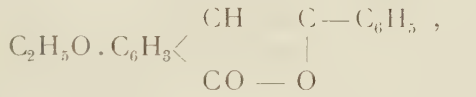


[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1901] **34**, 3741.

erhaltenen (6- oder 7-) Äthoxy-4-Brom-3-Phenyldihydroisocumarins. Dasselbe muss auch als δ-Lacton



bezeichnet werden, da es durch Destillation im Vakuum unter Bromwasserstoffabspaltung in (6- oder 7-) Äthoxy-3-Phenylisocumarin,



übergeht.

Im vorliegenden Falle schien der Nachweis, ob es sich um ein γ- oder ein δ-Lacton handelt insofern Schwierigkeiten zu bieten, als das γ-Lacton kaum einer direkten Zurückführung auf schon bekannte Verbindungen fähig sein konnte; hingegen musste die Frage sofort eine Lösung erfahren, wenn eine quantitative Bromwasserstoffabspaltung zu konstatieren war, da eine solche nur für ein δ-Lacton der Formel II (S. 33) denkbar ist.

Tatsächlich lässt sich beim Erhitzen einer Probe der Verbindung auf ihre Schmelztemperatur (165°) eine heftige Bromwasserstoffentwickelung beobachten, nach deren Beendigung die Substanz zu einer gelben Masse erstarrt, um zwischen 195° und 200° von neuem zu einer chocoladenbraunen Flüssigkeit zu schmelzen.

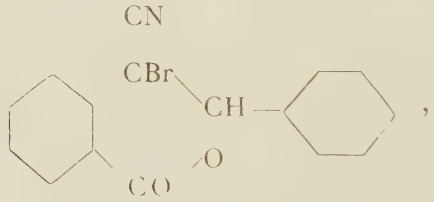
Zum quantitativen Nachweis des abgespaltenen Bromwasserstoffes wurde die Substanz im Schwefelsäurebade bis zum Aufhören der stärksten Bromwasser-

stoffentwickelung etwas über ihren ersten Schmelzpunkt, dann ungefähr eine halbe Stunde bis auf 210° erhitzt, der entweichende Bromwasserstoff durch einen beständigen, trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom in Wasser übergeleitet und in der erhaltenen Lösung durch Fällen mittelst Silbernitrat auf die übliche Weise quantitativ bestimmt.

0,8190 g Substanz gaben
0,3650 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2NBr$:
Br 18,96 %	24,39 %

Obschon diese Zahlen zeigen, dass die Bromwasserstoffabspaltung nicht quantitativ verläuft, so beweisen sie doch immerhin, dass diese Abspaltung nicht etwa eine untergeordnete Nebenreaktion ist, sondern ein Prozess, der aus den angeführten Gründen auf folgende Konstitutionsformel der Bromverbindung schliessen lässt :



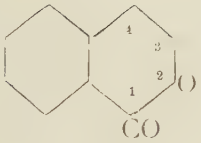
3-Phenyl-4-Bromcyandihydroisocumarin.

Eine Bestätigung findet diese Formel durch die später (Seite 39) zu beschreibende Untersuchung des hinterbleibenden Erhitzungsproduktes.

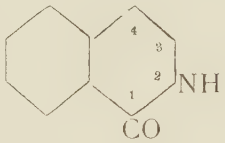
Die Bezeichnung der Substituenten-Stellung bei diesen und den folgenden Verbindungen wurde analog derjenigen der Isochinolinderivate gewählt, für welche die Stellung der Substituenten im Sinne des folgenden Schemas angegeben wird :

Isochinolin [1]

also :



Isocumarin



Isocarbostyril [2] .

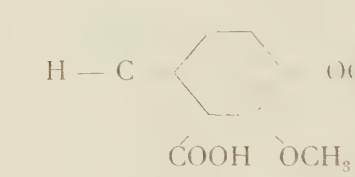
Versuch einer Aufspaltung des 3-Phenyl-4-Bromcyandihydroisocumarins.

Sucht man das obige Isocumarinderivat mittelst normaler Kalilauge aufzuspalten, so beobachtet man, dass es in der Wärme mit gelber Farbe in Lösung geht, wobei sich Benzaldehyd in feinen Tröpfchen ausscheidet. Wird die Lösung angesäuert und werden die ausfallenden, weissen Flocken aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man in sehr geringer Ausbeute ein Produkt, das im Schmelzpunkt, sowie in den

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1885] **18,** 3478. [1886] **19,** 2354.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. [1892] **25,** 3564.

Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnissen vollkommen mit der anfangs beschriebenen α-Cyanstilben-2-Carbonsäure übereinstimmt und durch vollständige Spaltung des Lactons und erneute Kondensation entstanden zu sein scheint.

Im Anschluss hieran sei ein Versuch erwähnt, der darauf abzielte, die mit der dargestellten α-Cyanstilben-2-Carbonsäure stereoisomere Verbindung zu erhalten, welche sich hauptsächlich in ihrem bromhaltigen Lactone voraussichtlich von dem der ersten Säure hätte unterscheiden müssen. Stelling [1] hat nämlich aus einer alkalischen Lösung der Cyan-3,4-Dimethoxystilben-2-Carbonsäure,



durch rasches Versetzen mit käuflichem, technischen Wasserstoffsuperoxyd und sofortiges Ansäuern eine anscheinend stereoisomere Verbindung erhalten, deren Verschiedenheit zuerst an dem Kaliumsalz beobachtet und nachher in mehreren Versuchen, so auch bei der Bromaddition bestätigt wurde. Die erste Säure erwies sich gegen Brom als reaktionsunfähig, während die

[1] Inaugural-Dissert., Freiburg (Schweiz) [1898], Seite 34.

zweite, sogenannte β-Säure (in Soda-Lösung) ein zwei Atome Brom enthaltendes Lacton lieferte.

Die genannte Operation der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd wurde deshalb auch bei der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure ausgeführt, von welcher ja ebenfalls eine zweite isomere Form theoretisch möglich ist, nämlich :

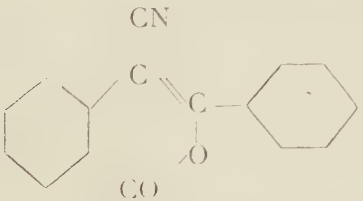
I.
$$\begin{array}{c} H - C - C_6H_5 \\ | \\ CN - C - C_6H_4 . COOH \end{array}$$

und

II.
$$\begin{array}{c} H - C - C_6H_5 \\ | \\ COOH . C_6H_4 - C - CN \end{array} .$$

Die beim darauffolgenden Ansäuern ausfallende Säure wurde ebenfalls in Sodalösung mit Brom behandelt (vergleiche Seite 31), lieferte jedoch dabei das schon früher erhaltene Lacton.

3-Phenyl-4-Cyanisocumarin,



Die auf die beschriebene Art (Seite 36) aus dem 3-Phenyl-4-Bromcyandihydroisocumarin durch Erhitzen unter Bromwasserstoffabspaltung erhaltene chocoladenbraune Schmelze wurde aus Eisessig um-

krystallisiert und mit Alkohol ausgewaschen. Die feinen, weissen bis grauen, mikroskopischen Nädelchen schmelzen bei 205—206° unter Dunkelfärbung. Die Ausbeute ist mangelhaft.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer in Äther, Alkohol, beinahe nicht in Ligroïn. In verdünnter Sodalösung ist sie selbst in der Wärme unlöslich, schwer löslich in heisser, verdünnter Natronlauge und daraus mittelst Säuren unverändert wieder fällbar.

Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet.

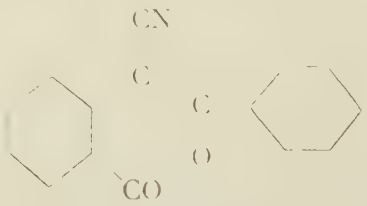
0,1982 g Substanz gaben
0,5633 g Kohlendioxyd und
0,0760 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_9O_2N$:
C 77,51 %	77,73 %
H 4,26 %	3,64 %

Die Verbindung ist also, wie zu erwarten war, nach der Gleichung

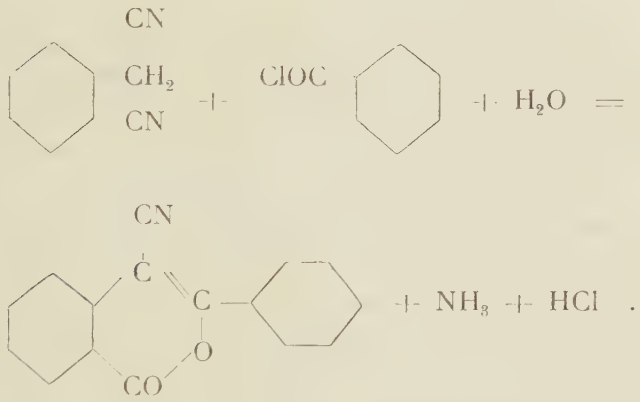
$$C_{16}H_{10}O_2NBr \qquad C_{16}H_9O_2N + HBr$$

entstanden. Somit kommt ihr folgende Konstitutionsformel



zu. Sie ist demnach identisch mit dem von Gabriel

und Neumann [1] dargestellten 3-Phenyl-4-Cyanisocumarin, mit welchem sie in dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen übereinstimmt. Die genannten Autoren hatten den Körper aus o-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid durch Zusammenschmelzen und nachheriges Durchschütteln mit Natronlauge dargestellt, wie es die folgende Gleichung erläutert:

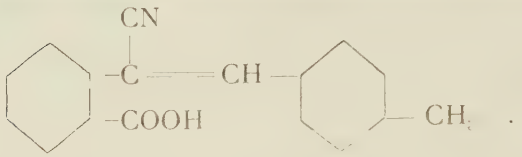


Das Produkt war zuerst als citronengelbes Krystallpulver erhalten und beschrieben worden; nach späteren Angaben von Gabriel und Posner [2] ist es aber in reinem Zustande vollkommen farblos.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1892] **25**, 3572.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. [1894] **27**, 832.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit p-Toluylaldehyd :

4'-Methyl-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,



Es wurde nun versucht, die eben besprochene, mit dem Benzaldehyd ausgeführte Kondensation auf den p-Toluylaldehyd zu übertragen.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Benzylcyanid-o-Carbonsäure (5 g) und p-Toluylaldehyd (3,75 g), in absolut-alkoholischer Lösung mit der für zwei Moleküle berechneten Menge Natriumäthylat versetzt, wird nach ein- bis zweitägigem Stehenlassen mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich langsam ein dicker Krystallbrei in feinsten, zu Warzen vereinigten, weissen Nadeln ausscheidet. Dieselben besitzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 151° und lösen sich leicht in verdünnter kalter Sodalösung. Sie zeigen beim Pulvern elektrische Eigenschaften. In Aceton, Chloroform, Äther, Alkohol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroïn. Die Ausbeute beträgt etwa 65 Prozent der theoretischen Menge.

Auf Zusatz von reiner Schwefelsäure färbt sich die Substanz tief rot und geht dabei rasch mit orangeroter Farbe in Lösung, aus welcher sie beim Verdünnen mit viel Wasser unverändert wieder ausfällt.

Mit der bei 80° getrockneten Substanz wurden folgende Analysenzahlen erhalten :

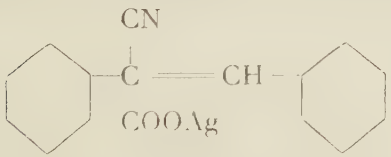
I. 0,2074 g Substanz gaben
0,5923 g Kohlendioxyd und
0,0983 g Wasser.

II. 0,2084 g Substanz gaben 10,5 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{13}O_2N$:
C	77,89 %	—	77,57 %
H	5,27 %	—	4,94 %
N	—	5,48 %	5,32 %

Analyse und Verhalten des Produktes stimmen auf das erwartete Methylhomologon der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure.

4′-methyl-α-cyanstilben-2-carbonsaures Silber,



,

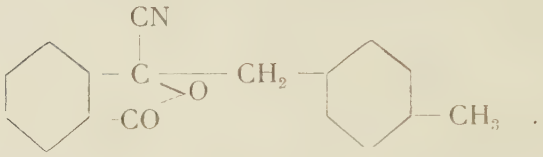
aus der neutralen Lösung der Säure in Ammoniakwasser auf Zusatz von Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten, wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

0,1782 g Substanz gaben
0,0522 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2NAg$:
Ag 29,29 %	29,19 %

Das Natriumsalz krystallisiert nach dem Lösen der Säure in verdünnter, warmer Sodalösung in feinen, rhombischen Blättchen aus.

α-(4′-Methylbenzyl-Cyan)-Phtalid (?),



Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen der beschriebenen Säure bis etwa 20° über ihren Schmelzpunkt (151°) färbt sie sich allmählich braun und bildet nach dem Abkühlen eine glasige Masse. Diese wird fein gepulvert, mit verdünnter Sodalösung zerrieben, abfiltriert, ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Substanz, namentlich gut auf geringen Wasserzusatz, in gelben, mikrokrystallinischen Flocken erhalten wird. Diese zeigen den Schmelzpunkt 157° und erweisen sich als unlöslich in verdünnter, kalter und auch erwärmter Sodalösung. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sich die Verbindung leicht, mit Ausnahme von Ligroïn, in welchem sie unlöslich ist. In verdünnten Alkalien ist sie in der Wärme schwer löslich und erleidet dabei leicht Zersetzung. Die Lösung des Körpers in reiner Schwefelsäure ist tief rot gefärbt.

Die Substanz zeigt beim Pulvern elektrische Eigenschaften. Nach dem Trocknen bei 80° wurden folgende Werte erhalten :

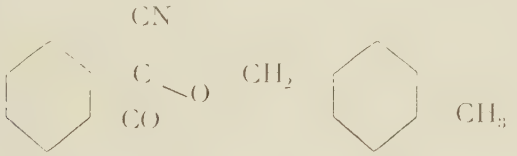
I. 0,1455 g Substanz gaben
0,4155 g Kohlendioxyd und
0,0688 g Wasser.

II. 0,2000 g Substanz gaben 10,4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 705 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{13}O_2N$:
C	77,88 %	—	77,57 %
H	5,25 %	—	4,94 %
N	—	5,51 %	5,32 %

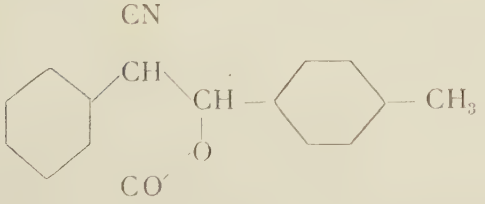
Die Analysenzahlen, sowie die Löslichkeitsverhältnisse sprechen dafür, dass ein Lacton vorliegt, dessen Bildung durch eine Atomverschiebung zu erklären ist, wie sie bei der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure besprochen, aber nicht beobachtet wurde. Welche der beiden in Betracht kommenden Formeln :

I.



oder

II.

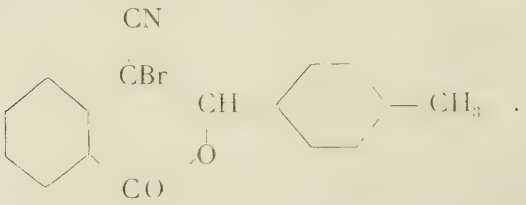


dem Lacton zuzuschreiben ist, konnte noch nicht

ermittelt werden, weshalb der in der Überschrift genannte Name der Verbindung nur unter Vorbehalt gegeben wird.

Bromaddition an die 4′-Methyl-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure.

3-p-Toluyl-4-(Brom-cyan)-dihydroisocumarin,



Die Bromaddition an die aus dem p-Toluylaldehyd erhaltene Säure vollzieht sich leicht sowohl mit der für zwei Atome berechneten Menge Brom in Chloroformlösung, wie auch mit der doppelten Menge Brom in Sodalösung, wie es bei der α-Cyanstilben-2-Carbonsäure (Seite 31) angegeben wurde. Beide Methoden liefern das gleiche Produkt mit dem Zersetzungspunkt 173°; auch das Gemisch der nach den beiden Methoden dargestellten Produkte zeigt diesen Zersetzungspunkt.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in Eisessig, Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroïn. In reiner Schwefelsäure geht sie absolut farblos in Lösung. Entsprechend seiner Unlöslichkeit in ver-

dünnter Sodalösung selbst in der Wärme muss der Körper als ein Lacton angesprochen werden; in verdünnter Natronlauge ist er beim Erwärmen löslich.

Zur Analyse bei 80° getrocknet, ergaben

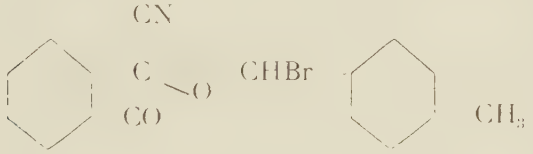
0,2012 g Substanz
0,1103 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2NBr$:
Br 23,33 %	23,39 %

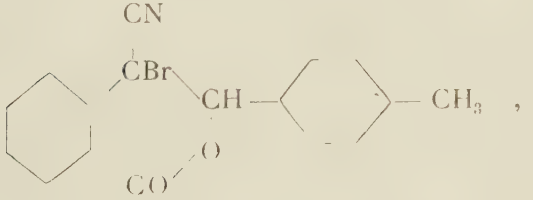
Auch hier ist die Reaktion durch anfängliche Anlagerung von zwei Atomen Brom und nachherige Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zu erklären (S. 32).

Die Frage, ob ein γ- oder ein δ-Lacton vorliegt,

I.



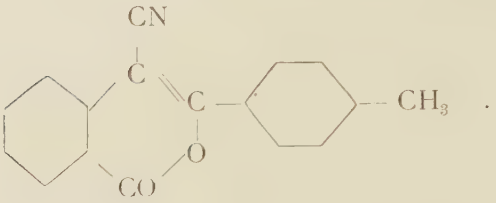
II.



,

lässt sich zu Gunsten der δ-Lactonformel II entscheiden, da es gelingt, aus der Verbindung durch Erhitzen Bromwasserstoff abzuspalten, was nur bei dem δ-Lacton als möglich erscheint.

3-p-Toluyl-4-Cyanisocumarin,



Erhitzt man etwa 1 g des beschriebenen Bromproduktes im Reagensglas bis zum Schmelzen, so bemerkt man, dass unter Gelbfärbung der Schmelze eine sehr starke Bromwasserstoffentwickelung eintritt, nach deren Beendigung die Substanz wiederum fest wird, um gegen 190° zum zweiten Male unter Braunfärbung zu schmelzen. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze sehr bald zu einer gelblichweissen Masse und liefert, aus absolutem Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert, zu Büscheln vereinigte Nadeln von absolut weisser bis schwach citronengelber Farbe und dem Schmelzpunkte 194°.

Zum quantitativen Nachweis des abgespaltenen Bromwasserstoffs wurden verschiedene Proben im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom auf die angegebene Weise erhitzt und nach dem Aufhören einer sichtbaren Gasentwickelung das Durchleiten der Luft bei 200° noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Der entweichende Bromwasserstoff wurde in Wasser aufgefangen und in der wässerigen Lösung durch Fällen mit Silbernitrat auf die übliche Weise bestimmt. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen :

I. 1,2650 g Substanz gaben
0,5600 g Silberbromid.

II. 1,0290 g Substanz gaben
0,3875 g Silberbromid.

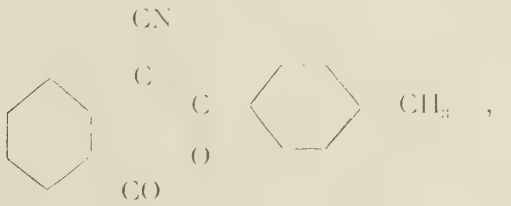
III. 1,7900 g Substanz gaben
0,7530, g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{12}O_2NBr$:
Br %	18,84	16,12	17,90	23,39

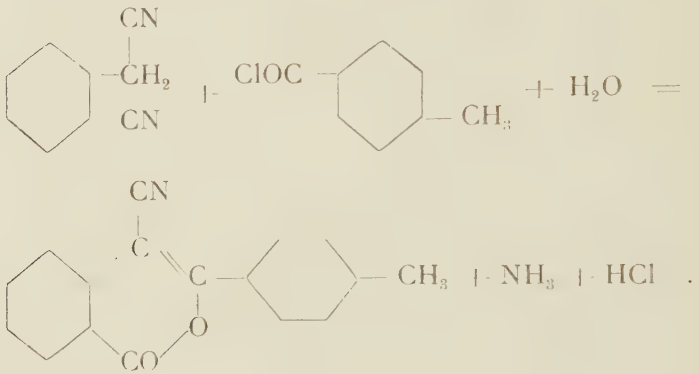
Auch hier verläuft also die Abspaltung des Bromwasserstoffs nicht quantitativ (vergleiche Seite 36).

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Nitrobenzol, schwerer löslich in warmem Äther, Eisessig und Alkohol, nicht löslich in Ligroïn. In verdünnter Sodalösung ist sie unlöslich ; in verdünnten Alkalien löst sie sich erst beim Erwärmen.

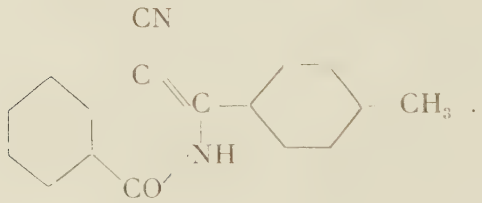
Die Zusammensetzung, die Löslichkeitsverhältnisse, sowie der Schmelzpunkt von 194° und die übrigen Eigenschaften des Körpers stehen vollständig im Einklang mit dem erwarteten 3-p-Toluyl-4-Cyanisocumarin,



welches schon Harper [1] erhalten hatte, indem er 1 g Cyanbenzylcyanid mit 0,5 g p-Toluylsäurechlorid über der freien Flamme zusammenschmolz und überschüssige konzentrierte Natronlauge zu der noch heissen Schmelze gab :



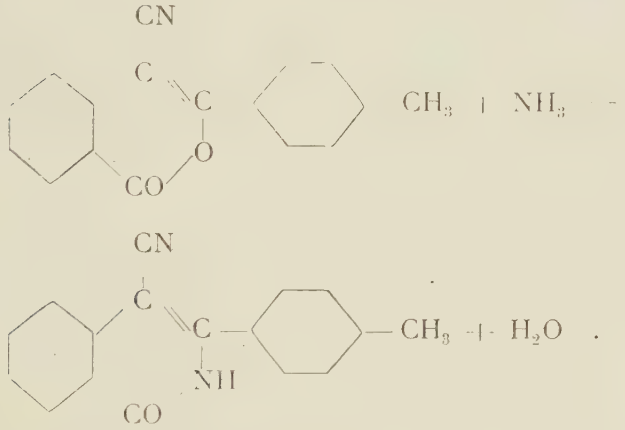
3-p-Toluyl-4-Cyanisocarbostyril,



Um die Natur der eben erwähnten Verbindung und damit die für die beschriebenen δ-Lactone gewählten Konstitutionsformeln noch sicherer zu stellen, wurde versucht, durch siebenstündiges Erhitzen des 3-p-Toluyl-4-Cyanisocumarins mit kon-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1896] **29,** 2546.

zentriertem alkoholischem Ammoniak auf 100° den leicht beweglichen, an zwei Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoff gegen die Imidgruppe auszutauschen, um so zu dem ebenfalls bereits von Harper [1] gefundenen 3-p-Toluyl-4-Cyanisocarbostyril zu gelangen:



Tatsächlich konnte die Identität der durch diese Operation in schwach gelblichen Nädelchen erhaltenen Verbindung mit der von Harper beschriebenen durch den Schmelzpunkt (292—294°), die übrigen Eigenschaften und eine zum quantitativen Nachweis des zweiten eingetretenen Stickstoffatoms ausgeführte Analyse nachgewiesen werden.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und dem Trocknen bei 110° ergaben

0,2013 g Substanz
19,9 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und
712 mm Barometerstand.

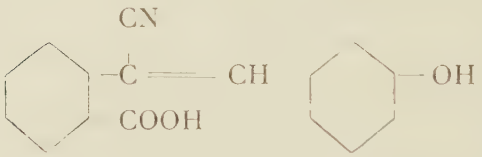
[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1896] **29**, 2549.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2N$:
N 10,58 %	10,77 %

Auch bei dieser Verbindung gelang es, sie in absolut weissen, glänzenden Nadeln zu erhalten, während sie Harper als gelbe, nadelförmige Krystalle beschreibt. Dieselben sind leicht löslich in warmem Eisessig und Chloroform, sehr schwer löslich in heissem Aceton, Alkohol, Toluol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroïn.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit m-Oxybenzaldehyd :

3′-Oxy-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,



Es wurden nun substituierte Benzaldehyde mit nicht indifferenten Substituenten in den Kreis der Beobachtungen gezogen, zunächst der m-Oxybenzaldehyd, dann nitrierte und chlorierte Aldehyde.

Die Reaktion zwischen Benzylcyanid-o-Carbonsäure und m-Oxybenzaldehyd vollzieht sich leicht, wenn man analog der von Bistrzycki und Stelling [1] für die Kondensation von Benzylcyanid und m-Oxybenzaldehyd gegebenen Vorschriften arbeitet.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1901] **34**, 3084.

2 g der Säure und 1,5 g m-Oxybenzaldehyd werden mit 8 ccm 30-prozentiger Natronlauge übergossen und noch 8 ccm Wasser hinzugegeben. Versetzt man nach zwei Tagen die grünbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein braunes, öliges Produkt aus, welches beim Zerreiben mit dem Glasstab langsam zu einer schwach rötlichbraunen Masse erstarrt. Diese wird in einer geringen Menge heissen Eisessigs gelöst, mit ziemlich viel Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt und so in flachen, zu konzentrischen Büscheln vereinigten Nadeln erhalten.

Die Verbindung löst sich sofort in kalter Sodalösung mit gelblicher Farbe; ihr Schmelzpunkt liegt bei 159-161°. Zur Analyse wurde sie bei 80° getrocknet.

I. Mit Bleichromat verbrannt:
0,1998 g Substanz gaben
0,5292 g Kohlendioxyd und
0,0860 g Wasser.

II. Im Platinschiffchen verbrannt:
0,2338 g Substanz gaben
0,6185 g Kohlendioxyd und
0,0975 g Wasser.

III. 0,2225 g Substanz gaben
11,0 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
708,5 mm Barometerstand.

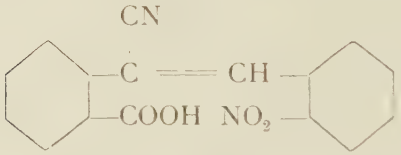
	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{11}O_3N$:
C	72,24 %	72,15 %	—	72,45 %
H	4,78 %	4,63 %	—	4,15 %
N	—	—	5,26 %	5,28 %

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Toluol, Chloroform, Ligroïn. Die Ausbeute ist gut.

Versuche zur Bromaddition an die obige Säure lieferten ein rotbraunes, sodalösliches Produkt, dessen wiederholte Analysen (nach beschwerlichem Umkrystallisieren aus Eisessig) die Substanz als unrein erkennen liessen, jedoch auf das Eintreten von drei Atomen Brom hindeuteten.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit o-Nitrobenzaldehyd.

2′-Nitro-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure.



Die Versuche, durch Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit Benzaldehyd zu einem Aldolprodukt zu gelangen (S. 21), hatten keine Resultate ergeben. Man durfte aber die Hoffnung hegen, mittelst eines substituierten Benzaldehydes ein Aldolprodukt zu erzielen, z. B. mit o-Nitrobenzaldehyd, welcher, wie Baeyer und Drewsen [1] gezeigt haben, sich leicht zu Aldolprodukten kondensiert und zwar mit sehr verdünnter Natronlauge.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1882] **15**, 2856, 2861.

Vorerst wurden die Bedingungen gleich gewählt wie bei der Kondensation mit Benzaldehyd. Das Gemisch von 2 g Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit der äquimolekularen Menge o-Nitrobenzaldehyd (1,9 g) wird unter Kühlung mit der 5 Molekülen entsprechenden Menge 30-prozentiger Natronlauge (5,5 ccm) versetzt, wobei es unter energischer Selbsterwärmung mit rotbrauner Farbe in Lösung geht. Mässiges Abkühlen des Reaktionsgemisches ist hierbei durchaus geboten, da sich durch die freiwerdende Wärme die Temperatur sonst bis zum Sieden der Lösung steigert, was ein vollständiges Misslingen der Kondensation herbeiführt — wahrscheinlich infolge von eintretenden Spaltungen. Am besten schüttelt man das Gefäss unter zeitweiliger gelinder Abkühlung so lange, als sich noch eine Wärmetönung bemerkbar macht. Nach wenigen Minuten erstarrt die rotbraune Flüssigkeit zu einem dicken, gelben Krystallbrei (einem Natriumsalze). Löst man letzteren durch direkte Zugabe von viel Wasser und fügt stark verdünnte Salzsäure hinzu, so verschwindet die Färbung, und es fällt eine Säure in rötlich-gelben Flocken aus, die sich infolge von verharzenden Verunreinigungen nicht umkrystallisieren lassen.

Viel reiner und vollkommen weiss wird hingegen die Säure erhalten, wenn man das ursprünglich sich bildende Natriumsalz durch Absaugen möglichst von der anhaftenden Natronlauge befreit, in heissem Wasser löst, die aus der konzentrierten Lösung von neuem ausfallenden, gelben Krystalle abfiltriert und nach dem Lösen in viel Wasser mit sehr verdünnter

Salzsäure fällt. Die abfiltrierte ausgewaschene Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prächtigen, seideglänzenden, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Auf diese Weise wurden aus 2 g Benzylcyanid-o-Carbonsäure 0,5 g reine Substanz erhalten.

Die Verbindung ist löslich in verdünnter, kalter Sodalösung. Sie löst sich ferner in Eisessig, Alkohol, schwer in Aceton, Chloroform, erweist sich als nahezu unlöslich in Äther, Ligroïn, Benzol und Toluol. In reiner Schwefelsäure ist sie mit schwach gelblicher Farbe löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 90° getrocknet.

I. Mit Bleichromat verbrannt:

0,1982 g Substanz gaben
0,4774 g Kohlendioxyd und
0,0702 g Wasser.

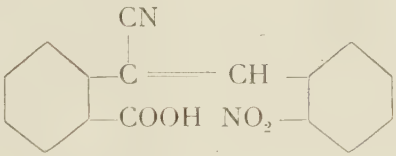
II. Im Platinschiffchen verbrannt:

0,1746 g Substanz gaben
0,4188 g Kohlendioxyd und
0,0588 g Wasser.

III. 0,1978 g Substanz gaben
17,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und
713 mm Barometerstand.

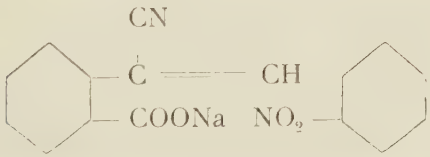
	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{10}O_4N_2$:
C	65,69 %	65,42 %	—	65,31 %
H	3,93 %	3,74 %	—	3,40 %
N	—	—	9,38 %	9,52 %

Bildungsweise, Analysenzahlen und Verhalten (Säurecharakter) sprechen für folgende Konstitutionsformel:



Es ist also auch hier die Kondensation wie beim Benzaldehyd selbst unter Wasseraustritt vor sich gegangen. Abgeänderte Versuche mit nur zweiprozentiger Natronlauge und Ausfällen mit fünfprozentiger Essigsäure zur Erlangung eines Aldolproduktes, auch Versuche mit Piperidin [1] als Kondensationsmittel lieferten verunreinigte, nicht krystallisierbare Produkte.

2′-nitro-α-cyanstilben-2-carbonsaures Natrium,



in gelben, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nädelchen erhalten, krystallisiert mit 3 Molekülen Krystallwasser.

I. 0,2500 g lufttrockener Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben 0,0360 g Wasser.

[1] Knoevenagel, Ann. d. Chem. [1894] **281**, 25. Ber. d. D. chem. Ges. [1894] **27**, 2345; [1896] **29**, 172.

II. 0,1845 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,0405 g Natriumsulfat.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_9O_4N_2Na + 3$ aq :
H_2O	14,40 %	—	14,59 %
Na	—	6,21 %	6,22 %

Die neutrale Lösung des Natriumsalzes gibt mit allen daraufhin geprüften Metallsalzlösungen Fällungen und zwar :

Mit Baryumchorid eine weissgelbe,
» Calciumchlorid eine weissgelbe,
» Silbernitrat eine weisse,
» Mercurichlorid eine weisse,
» Bleiacetat eine gelbliche,
» Kupferacetat eine gelbgrüne,
» Ferrosulfat eine braune,
» Ferrichlorid eine weisse Fällung.

2'-nitro-α-cyanstilben-2-carbonsaures Baryum,

$$\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix} C(CN) - CH - C_6H_4.NO_2 \\ COO \end{matrix} \right)_2 Ba \quad ,$$

aus der neutralen wässerigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Baryumchlorid als ganz schwach gelblicher Niederschlag erhalten, erscheint unter dem Mikroskop aus feinen, zu Büscheln vereinigten Krystallnädelchen zusammengesetzt. Das Salz ist in

Wasser löslich und krystallisiert daraus wie bei der Fällung mit 5 Molekülen Krystallwasser.

I. 0,2340 g Substanz (lufttrocken) gaben, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet,
0,0250 g Wasser.

II. 0,2089 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0663 g Baryumsulfat.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{16}H_9O_4N_2)_2Ba + 5$ aq :
H_2O	10,69 %	—	11,06 %
Ba	—	16,89 %	16,90 %

Ausser dem o-Nitrobenzaldehyd wurde auch die isomere p-Verbindung zur Kondensation herangezogen. Dieselbe lieferte, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natronlauge oder in alkoholischer mit Natriumäthylat vorgenommen wurde, einen orangegelben, mikrokrystallinischen Körper. Letzterer ergab bei der Analyse sehr gut auf eine Aldehydkondensation stimmende Stickstoffzahlen :

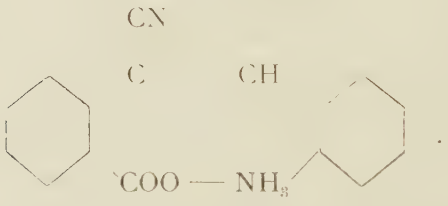
0,1966 g Substanz gaben 17,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 711,5 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2$:
N 9,53 %	9,52 %

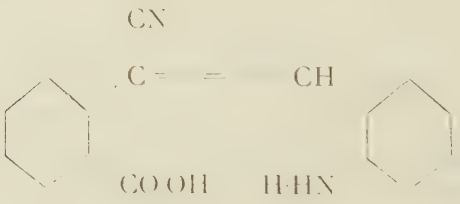
Dennoch scheint die Substanz nicht in genügender Reinheit vorzuliegen, da die für den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werte (62,55 %, 62,45 %, resp. 4,56 % und 4,59 %) mit den theoretischen (65,31 % und 3,40 %) nicht übereinstimmen; sie nähern sich mehr den für eine Aldolkondensation berechneten Zahlen (C = 61,54 % und H = 3,83 %).

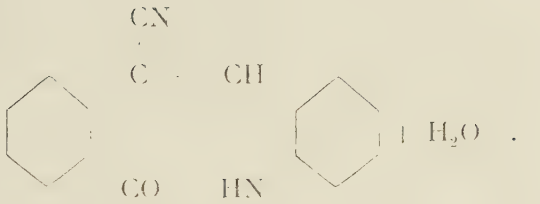
Reduktion der 2′-Nitro-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure:

Inneres Salz der 2′-Amino-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,

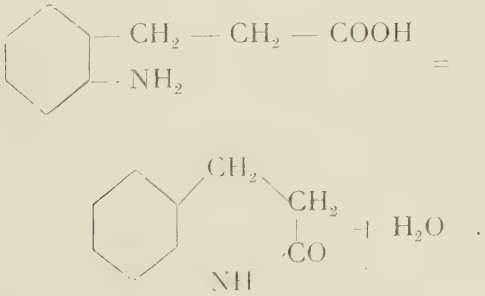


Es war nicht unwahrscheinlich, dass bei der Reduktion der beschriebenen o-Nitroverbindung zum Aminoprodukte das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit einem Wasserstoffatom der Aminogruppe unter Ringschluss als Wasser austreten würde:





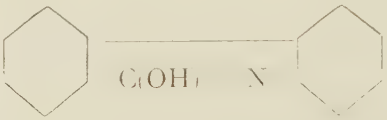
Ähnliche durch die Orthostellung der Substituenten begünstigte innere Kondensationen, speziell zwischen einer Carboxyl- und einer Aminogruppe, sind nebst dem einfachsten Falle, dem Anthranil, hauptsächlich da bekannt, wo nur eine der beiden Gruppen (nämlich NH_2) direkt an den Benzolkern gebunden ist, wie z. B. beim Carbostyril und Hydrocarbostyril, welche sich aus o-Aminozimtsäure, resp. durch Reduktion der o-Nitrohydrozimtsäure erhalten lassen :



Der Wasseraustritt erfolgt unter Bildung entweder von Lactamen oder Lactimen. Seltener sind diese inneren Kondensationen zwischen der Carboxyl- und der Aminogruppe, wo beide als o-Substituenten zweier mit einander durch einfache Bindung verbundenen Benzolringe an je einem Kerne vorkommen.

Es zeigt sich dies bei dem aus der o-Aminophenylbenzoësäure,

erhaltenen Oxyphenanthridin [1],



Für den Fall, dass die beiden Benzolkerne nicht direkt, sondern mittelst einer Seitenkette mit einander verbunden sind, scheinen noch keine Repräsentanten bekannt zu sein. — Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass diese Reaktionen besonders leicht verlaufen dürften, wenn dabei die Bildung eines sechsgliederigen Ringes möglich ist. In dem zu untersuchenden Falle war diese Möglichkeit ausgeschlossen, da bei der Reduktion der Nitroverbindung nur ein Ring entstehen konnte, der mehr als sechs Glieder enthielt.

Die Reduktion der 2′-Nitro-*α*-Cyanstilben-2-Carbonsäure wurde nach verschiedenen Methoden versucht, nämlich 1. mittelst Zinnchlorür und Salzsäure, 2. mittelst Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung und Destillieren der Mischung mit Wasserdampf, wie es von Friedländer [2] für die Darstellung des

[1] Pictet und Ankersmit, Ann. d. Chem. [1891] **266,** 142.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. [1884] **17,** 456.

o-Aminobenzaldehydes angegeben wurde, und 3. mittelst Ammoniumsulfid in alkoholischer Lösung. Es lieferte jedoch nur das letztere Verfahren einigermassen befriedigende Resultate.

2 g der Säure werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit einem Überschuss von konzentriertem Ammoniakwasser versetzt und Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf schützt man die Flüssigkeit gegen Oxydation durch die Luft zweckmässig, indem man das Gefäss mit einem durchbohrten Korken verschliesst, der mit einer Kapillare versehen ist. Im Laufe von einigen Stunden scheidet sich ein ziemlich reichlicher, voluminöser, gelblichweisser Krystallbrei aus, welcher aus Alkohol in verfilzten Nadeln, aus Eisessig in feinen, weissen Nädelchen krystallisiert. Dieselben zersetzen sich bei 245° unter Schwarzfärbung und erweisen sich als unlöslich in kalter und selbst heisser, verdünnter Sodalösung, sowie in Ammoniakwasser, löslich in heisser Natronlauge (mit gelblicher Farbe) und in sehr verdünnter heisser Salzsäure. Die Substanz ist ferner ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Aceton, Chloroform, Toluol, unlöslich in Äther.

Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren liess sich in der Substanz noch Schwefel nachweisen, weshalb wohl auch wiederholt unbefriedigende Analysenzahlen erhalten wurden. Schliesslich wurde deshalb die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz mehrmals längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, abfiltriert, der Schwefelkohlenstoff durch Auswaschen mit warmem Alkohol verdrängt und die Verbindung

nochmals aus Eisessig krystallisiert, dann wieder mit Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen.

Eine noch ganz geringe Spuren von Schwefel enthaltende Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

I. 0,2128 g Substanz gaben
0,5684 g Kohlendioxyd und
0,0828 g Wasser.

Eine neue, von Schwefel vollständig befreite Probe ergab folgende Daten:

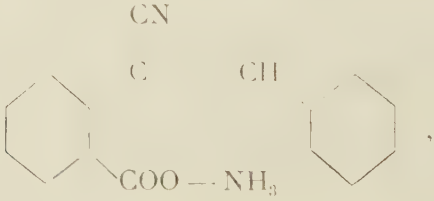
II. 0,2171 g Substanz gaben
0,5868 g Kohlendioxyd und
0,0920 g Wasser.

III. 0,1995 g Substanz gaben
0,5372 g Kohlendioxyd und
0,0784 g Wasser.

IV. 0,2027 g Substanz gaben 19,9 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 715 mm Barometerstand.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{12}O_2N_2$:
C %	72,86	73,71	73,34	—	72,73
H %	4,32	4,71	4,37	—	4,54
N %	—	—	—	10,84	10,61

Diese Zahlen und das Verhalten der Substanz scheinen für eine Verbindung folgender Formel zu sprechen:



also für ein inneres Salz der 2'-Amino-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure, ähnlich dem Glycocoll, welches in Hinsicht auf seine Beziehungen zum Betaïn ebenfalls als ein solches inneres Salz aufgefasst wird.

Um eine bessere Stütze für die Annahme der obigen Konstitutionsformel zu erhalten, wurde der o-Aminobenzaldehyd dargestellt und sein Monoacetylderivat (siehe Seite 16) mit der Benzylcyanid-o-Carbonsäure zur Reaktion gebracht. Die Operation wurde analog der von Pschorr[1] ausgeführten Kondensation des genannten Acetylproduktes mit Benzylcyanid angestellt, bei welcher ein Acetylaminochinolinderivat und in stärker alkalischer Lösung durch Abspalten der Acetylgruppe der freie Aminochinolinabkömmling erhalten wurde.

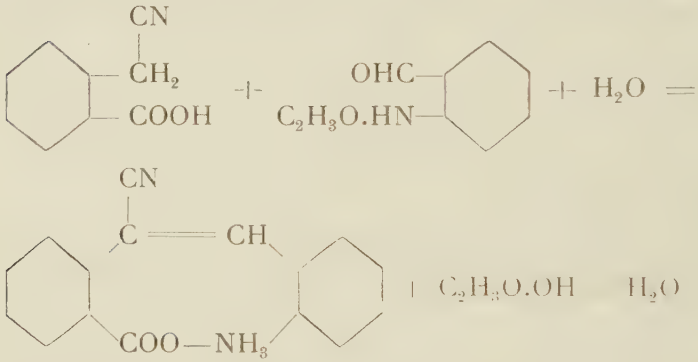
Kocht man die äquimolekularen Mengen beider Substanzen in absolutem Alkohol mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Natriumäthylat, so nimmt die Lösung eine braune Färbung an, und nach dem Erkalten scheiden sich schwach gelbliche Flocken aus. Die Substanz lässt sich krystallisiert erhalten, indem sie zunächst getrocknet, dann in Eisessig gelöst und diese Lösung mit ganz wenig Wasser versetzt wird, wobei sie sofort zu einem dicken Brei mikroskopisch feiner, weisser Nadeln erstarrt.

Die Verbindung zeigt mit Ausnahme ihrer ganz weissen Farbe alle Charakteristika, auch den Zersetzungspunkt (245°) des beschriebenen Reduktionsproduktes, welch' letzteres allerdings schwach citro-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. [1898] **31**, 1293.

nengelb erhalten worden war. Doch ist auf diese Verschiedenheit in der Färbung, wie die auf Seite 41 und 52 erwähnten Fälle zeigen, kein Gewicht zu legen.

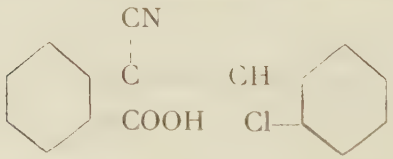
Leider war es wegen der schwierigen Darstellung des Acetyl-o-Aminobenzaldehyds und der geringen Ausbeute an Kondensationsprodukt nicht möglich, die vermutete Identität beider Substanzen, welche bei der letzteren Reaktion im Sinne der Gleichung



angenommen wurde, durch die Analyse sicherer nachzuweisen.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit o-Chlorbenzaldehyd:

2′-Chlor-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,

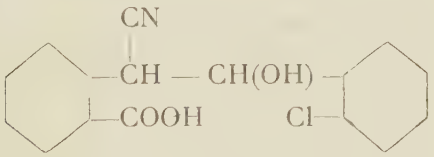


Die Kondensation mit den Chlorbenzaldehyden

wurde aus dem gleichen Grunde wie die mit dem o-Nitrobenzaldehyd vorgenommen.

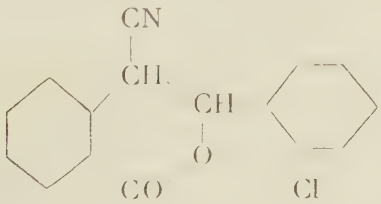
Äquimolekulare Mengen Benzylcyanid-o-Carbonsäure (3 g) und o-Chlorbenzaldehyd (2,6 g) werden mit der für zwei Moleküle berechneten Menge 10-prozentiger Natronlauge (25 ccm) übergossen und zur leichteren Lösung des o-Chlorbenzaldehyds einige Tropfen Alkohol zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen krystallisiert das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in schönen Blättchen aus.

Die Natronlauge wurde als Kondensationsmittel in dieser Verdünnung angewandt, um die Überführung des Aldehyds in o-Chlorbenzoësäure und o-Chlorbenzylalkohol zu vermeiden (Art der Darstellung des Benzylalkohols) und womöglich ein Aldolprodukt



,

oder Isocumarinderivat



zu fassen.

Um einen eventuell entstandenen Aldolkörper nicht etwa zu anhydrisieren, wurde auch das Auflösen des

Natriumsalzes, sowie das Ausfällen, Umkrystallisieren und Trocknen der Säure nur in der Kälte vorgenommen.

Die erhaltene Verbindung krystallisiert aus absolutem Alkohol in zu Büscheln vereinigten, gut ausgebildeten Prismen mit Pyramidenflächen und schmilzt bei 182° unter Rotfärbung. Sie ist löslich in verdünnter Sodalösung; in reiner Schwefelsäure löst sie sich mit citronengelber Farbe und fällt auf Wasserzusatz wieder unverändert aus. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, schwerer in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroïn. Die Ausbeute an umkrystallisierter Säure betrug ungefähr 50 Prozent der theoretischen Menge.

I. 0,2070 g bei 100° getrocknete Substanz gaben
0,5123 g Kohlendioxyd und
0,0713 g Wasser.

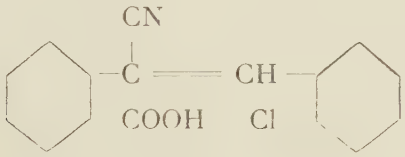
II. 0,2253 g Substanz gaben
0,5590 g Kohlendioxyd und
0,0777 g Wasser.

III. 0,2009 g Substanz gaben 9,3 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 702 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{10}O_2NCl$:
C	67,50 %	67,67 %	—	67,72 %
H	3,83 %	3,83 %	—	3,53 %
N	—	—	5,06 %	4,95 %

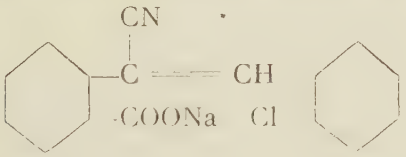
Diese Substanz, sowie die nachher zu besprechenden Chlorprodukte erweisen sich als ganz ausserordentlich schwer verbrennbar, indem wahrscheinlich das entstehende Chlorblei schmilzt und kleine Mengen der Substanz umschliesst.

Leider war auch hier trotz der peinlichsten Sorgfalt kein Aldolprodukt erhältlich, wie obige Analysenzahlen beweisen; diese sprechen vielmehr für folgende Konstitutionsformel:



Als Nebenprodukt blieb in der vom Natriumsalz abfiltrierten Lösung eine durch Salzsäure fällbare Verbindung, welche nach den angestellten Versuchen o-Chlorbenzoësäure sein dürfte.

2′-chlor-α-cyanstilben-2-carbonsaures Natrium,



Das umkrystallisierte, in schönen, glänzenden Blättchen sich ausscheidende, in Wasser schwer lösliche Natriumsalz enthält drei Moleküle Krystallwasser, die es schon beim Trocknen im Vakuum

teilweise, bei 120° unter vorhergehendem Schmelzen vollständig verliert.

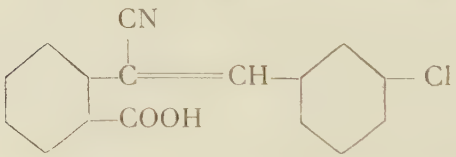
I. 0,3791 g lufttrockener Substanz gaben 0,0581 g Wasser.

II. 0,2825 g bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0,0615 g Natriumsulfat.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_9O_2NClNa + 3$ aq :
H_2O	15,32 %	—	15,02 %
Na	—	6,13 %	6,40 %

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit m-Chlorbenzaldehyd :

3'-Chlor-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,



In gleicher Weise wie mit dem o-Chlorbenzaldehyd wurde die Kondensation auch mit dem m-Chlorbenzaldehyd vorgenommen, wobei letzterer schon durch Schütteln leicht in Lösung zu bringen war, ohne dass ein Zusatz von Alkohol erforderlich gewesen wäre. Das Natriumsalz scheidet sich erst nach einigen Tagen langsam in mikroskopischen Prismen aus. Aus seiner

Lösung fällt auf Salzsäurezusatz die Säure sehr langsam in weissen Flocken aus.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 148° und löst sich leicht in sehr verdünnter, kalter Sodalösung, ferner in Alkohol, Äther, Aceton, schwerer in warmem Eisessig und Benzol. Mit reiner Schwefelsäure färbt es sich orangegelb und geht mit der gleichen Farbe in Lösung.

Die bei 60° getrocknete Verbindung ergab folgende Daten, die sie wieder als die der vorhergehenden isomere ungesättigte Säure, nicht als Aldolprodukt erkennen lassen.

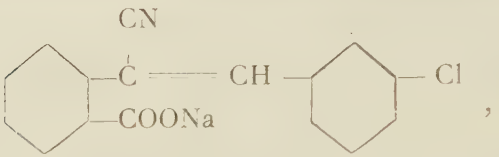
I. 0,2280 g Substanz gaben
0,5692 g Kohlendioxyd und
0,0788 g Wasser.

II. 0,2605 g Substanz gaben
0,1284 g Silberchlorid.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{10}O_2NCl$:
C	68,09 %	—	67,72 %
H	3,84 %	—	3,53 %
Cl	—	12,19 %	12,52 %

Die Ausbeute ist sehr mangelhaft. — Auch hier lässt sich aus der vom Natriumsalz abgesaugten Mutterlauge durch verdünnte Salzsäure ein ziemlich reichlich entstandenes Nebenprodukt ausfällen, wahrscheinlich m-Chlorbenzoësäure.

3'-chlor-α-cyanstilben-2-carbonsaures Natrium,



,

ohne Umkrystallisieren in feinen, mit Pyramidenflächen begrenzten Prismen erhalten, besitzt drei Moleküle Krystallwasser; es ist in Wasser leicht löslich. Das an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Produkt lieferte folgende Analysenzahlen:

I. 0,3296 g Substanz gaben
0,0510 g Wasser.

II. 0,3113 g wasserfreier Substanz gaben
0,0673 g Natriumsulfat.

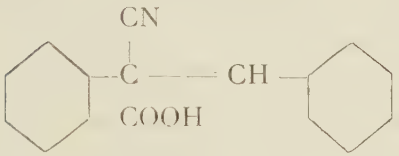
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_9O_2NClNa$ + 3 aq:
H_2O	15,47 %	—	15,02 %
Na	—	6,09 %	6,40 %

Die neutrale Lösung des Salzes gibt mit allen daraufhin geprüften Metallsalz-Lösungen einen Niederschlag und zwar

mit Baryumchlorid einen weissen,
» Calciumchlorid einen weissen,
» Silbernitrat einen weissen,
» Kupferacetat einen blauweissen,
» Ferrichlorid einen gelblichen,
» Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit p-Chlorbenzaldehyd :

4'-Chlor-α-Cyanstilben-2-Carbonsäure,



Auch mit p-Chlorbenzaldehyd geht die Reaktion auf die angegebene Weise sehr leicht vor sich — es scheidet sich dabei das Natriumsalz in silberglänzenden Blättchen aus — und zwar liefert sie ebenfalls ein Aldehyd-Kondensationsprodukt, wie folgende Analysenzahlen der bei 100° getrockneten Verbindung beweisen :

0,2148 g Substanz gaben
0,5343 g Kohlendioxyd und
0,0748 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2NCl$:
C 67,84 %	67,72 %
H 3,87 %	3,53 %

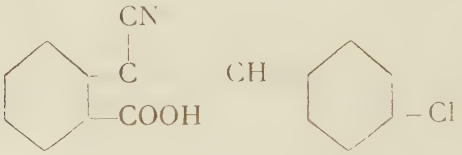
Das gleiche Produkt wurde auch erhalten beim Ausfällen und Umkrystallisieren der Säure in der Kälte und Trocknen über Natronkalk zur Vermeidung einer eventuellen intramolekularen Wasserabspaltung.

I. 0,2087 g Substanz lieferten
0,5185 g Kohlendioxyd und
0,0752 g Wasser.

II. 0,2037 g Substanz gaben
0,1038 g Silberchlorid.

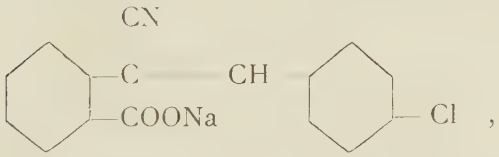
	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2NCl$:
C	67,76 %	—	67,72 %
H	4,00 %	—	3,53 %
Cl	—	12,60 %	12,52 %

In beiden Fällen sprechen die Analysenzahlen für die Formel



Die Substanz ist löslich in verdünnter Sodalösung. In reiner Schwefelsäure färbt sie sich tief rot und geht rasch mit orangeroter Farbe in Lösung, ohne dass die Verbindung dabei, selbst beim Erwärmen, den Säurecharakter verliert; sie ist aus der schwefelsauren Lösung mit Wasser unverändert wieder fällbar. — Die Substanz löst sich ferner leicht in kaltem Aceton, Eisessig, Alkohol, Äther, in der Wärme auch in Benzol und Chloroform; in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 181-182° unter Rotfärbung.

4′-chlor-α-cyanstilben-2-carbonsaures Natrium,



in weissen, silberglänzenden Blättchen mit vier Molekülen Krystallwasser krystallisierend, schmilzt bei ungefähr 90° in seinem Krystallwasser.

I. 0,3808 g lufttrockener Substanz verloren 0,0735 g Wasser.

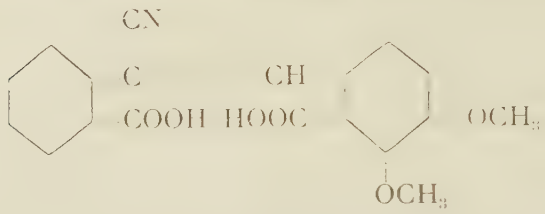
II. 0,2955 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0643 g Natriumsulfat.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_9O_2NClNa + 4$ aq :
H_2O	19,30 %	—	19,07 %
Na	—	5,92 %	6,09 %

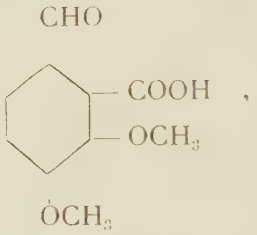
Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen auffallender Weise sehr leicht löslich in warmem absoluten Alkohol, auch löslich in warmem Benzol. Die neutrale wässerige Lösung gibt mit Schwer-Metallsalzlösungen Niederschläge.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit Opiansäure:

3',4'-Dimethoxy-α-Cyanstilben-2,2'-Dicarbonsäure,



Als Vertreter der o-Aldehydosäuren wurde die Opiansäure,



mit der Benzylcyanid-o-Carbonsäure kombiniert.

3 g Benzylcyanid-o-Carbonsäure werden mit der äquimolekularen Menge Opiansäure (3,9 g) gemischt und, wie bei der Kondensation mit Benzaldehyd (Seite 18), als Kondensationsmittel die für 5 Moleküle berechnete Menge Natronlauge (14 ccm) zugegeben. Auch hier macht sich der Eintritt der Reaktion durch Selbsterwärmung und eine Nebenreaktion durch schwachen Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach etwa fünfstündigem Stehen der gelblich gefärbten Lösung scheidet sich das Natriumsalz in

nadelförmigen Krystallen aus. Sie wurden in ziemlich viel Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausfallende, gelblich gefärbte Produkt lagerte sich zuerst harzartig an die Gefässwandungen an, erhärtete aber rasch. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, von rhombischer Form ; sie löst sich in verdünnter Sodalösung. Der Zersetzungspunkt liegt bei 194°.

Die Substanz ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Toluol und Ligroïn ; in reiner Schwefelsäure löst sie sich mit schwacher Gelbfärbung.

Die bei 80° getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2012 g Substanz gaben
0,4756 g Kohlendioxyd und
0,0850 g Wasser.

II. 0,2002 g Substanz gaben 7,7 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 714 mm Barometerstand.

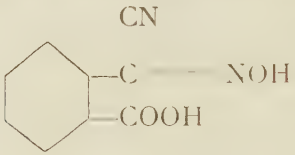
	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{19}H_{15}O_6N$:
C	64,47 %	—	64,59 %
H	4,69 %	—	4,25 %
N	—	4,05	3,97 %

Die Bildungsweise, sowie die Analysenzahlen lassen erkennen, dass auch hier eine Aldehydkondensation vor sich gegangen ist, wonach die in der Überschrift

gegebene Konstitutionsformel gerechtfertigt erscheint. Versuche mit nur fünfprozentiger Natronlauge zur Erlangung eines Aldolproduktes führten zu der gleichen Verbindung, die dabei in erheblich verminderter Ausbeute erhalten wurde.

Kondensation der Benzylcyanid-o-Carbonsäure mit Amylnitrit.

Isonitrosobenzylcyanid-o-Carbonsäure,



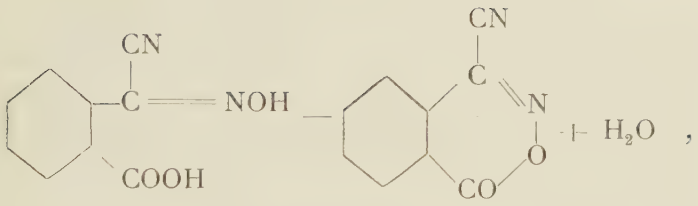
Die von Frost[1] beschriebene Kondensation von Benzylcyanid mit Amylnitrit, welche Isonitrosobenzylcyanid (Benzocyanaldoxim) liefert :

$$C_6H_5 \quad CH_2 \quad CN \mid C_5H_{11}O.NO$$

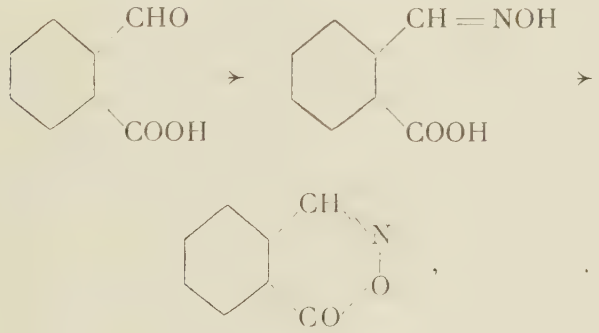
$$C_6H_5 \quad C\begin{cases} CN \\ NOH \end{cases} \mid C_5H_{11}.OH \quad ,$$

wurde auf die Benzylcyanid-o-Carbonsäure übertragen, in der Hoffnung, das dabei als primäres Produkt zu erwartende Isonitrosoderivat (Oxim) in ein inneres Anhydrid überführen zu können :

[1] Ann. der Chem. [1889] **250,** 163 ; vergl. Alexander Meyer, Ber. d. D. chem. Ges. [1888] **21,** 1314, und Zimmermann, Journ. f. prakt. Chem. N. F. [1902] **66,** 359.



das wegen seiner Beziehungen zu dem analog entstehenden und sich sehr merkwürdig verhaltenden [1] Oximanhydrid der Phthalaldehydsäure :



ein gewisses Interesse beanspruchen dürfte.

1 g Benzylcyanid-o-Carbonsäure und 0,75 g Amylnitrit in etwa 6 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden mit der aus ungefähr 0,3 g Natrium (2 Atome) bereiteten Menge Natriumäthylat versetzt. Nach etwa einer Stunde scheidet sich eine Natriumverbindung als Krystallbrei aus ; dieser wird abfiltriert, in ganz wenig Wasser gelöst und mit mässig verdünnter Schwefelsäure vorsichtig bis sur sauren Reaktion

[1] Vergl. Allendorff, Ber. d. D. chem. Ges. [1891] **24,** 2346 und 3265.

versetzt. Zunächst bildet sich ein Niederschlag von Natriumsulfat, worauf aus der davon abfiltrierten Lösung nach eintägigem Stehenlassen ein zweiter, gelblich gefärbter Krystallbrei ausfällt. Dieser krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen bis grauen, mikroskopischen Nädelchen, die sich bei etwa 235° unter Schwarzfärbung zersetzen.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet:

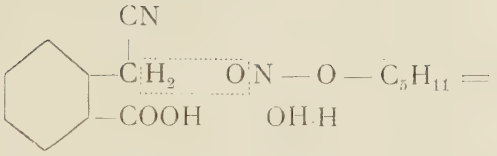
I. 0,1732 g Substanz gaben
0,3618 g Kohlendioxyd und
0,0614 g Wasser.

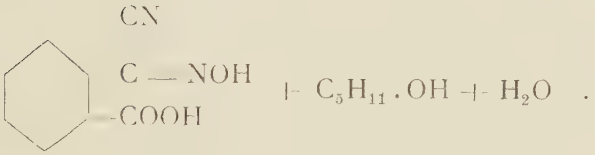
II. 0,1618 g Substanz gaben
0,3348 g Kohlendioxyd und
0,0500 g Wasser.

III. 0,1744 g Substanz gaben
23,9 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und
711 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_9H_6O_3N_2$:
C	56,97 %	56,44 %	—	56,84 %
H	3,94 %	3,43 %	—	3,16 %
N	—	—	14,44 %	14,74 %

Die Reaktion ist unter Berücksichtigung der leichten Verseifbarkeit des Amylnitrits durch folgendes Schema zu erklären:





Die Verbindung ist demnach anzusprechen als Isonitrosobenzylcyanid-o-Carbonsäure oder Oxim der Benzoylcyanid-o-Carbonsäure.

Die geplanten Versuche zur Anhydrisierung dieses Oxims konnten leider noch nicht ausgeführt werden, da es bisher in nur sehr mangelhafter Ausbeute, oft sogar überhaupt nicht erhalten wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom März 1901 bis zum Juli 1902 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die liebenswürdige Anregung und Leitung der Arbeit und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 17. Juli 1877 wurde ich, Joseph Gyr, in Einsiedeln (Schweiz) als Sohn des Arztes Meinrad Gyr und seiner Ehegattin Anna, geb. Wikart, geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an.

Meine Schulbildung genoss ich am Gymnasium und Lyceum zu Einsiedeln, wo ich im Sommer 1897 das Reifezeugnis erlangte. Nach einjährigem Aufenthalt in Rom wurde ich im Oktober 1898 an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, bestand daselbst im Sommer 1900 das Licentiatsexamen und am 9. Dezember 1902 die mündliche Doktorprüfung. Seit dem Oktober 1901 bekleide ich an der genannten Universität die Stelle eines Assistenten des Ersten Chemischen Laboratoriums.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, de Girard, Gockel, v. Kowalski, Lerch, Thomas-Mamert (†), Westermaier.

Allen diesen hoch verehrten Lehrern bin ich stets zu grösstem Dank verpflichtet.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.